JAN 7 1931

1930 · NEUE FOLGE · BAND 123 · HEFT 9 bis 12

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 18.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.30, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

N. Meinikow: Über Einwirkung von Trichlormethylchlorcarbonat auf Phenole 233

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy

An. Obregia und C. V. Gheorghiu: Die Einwirkung der Senföle auf Oxime 239

Erw. Schwenk und Hans Waldmann: Über 5,6-5',6'-Dibenzo-N,N'-dihydro-1,2-1',2'-anthrachinonazin 320

Autorenregister 327

Sachregister 330

Formelregister 341

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

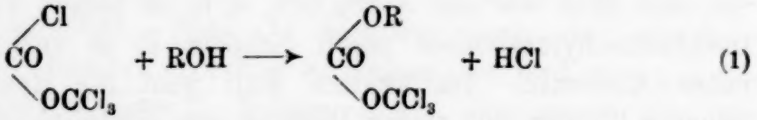
Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Über Einwirkung von Trichlormethylchlorcarbonat auf Phenole

Von **N. Melnikow**

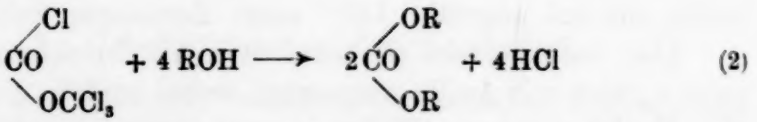
(Eingegangen am 20. August 1930)

Unlängst wurde gezeigt[1]), daß das Trichlormethylchlorcarbonat („Diphosgen") mit Alkoholen und Natriumphenolat nach Schema (1) reagiert, indem sein Chloranhydridatom durch die Gruppe OR unter Bildung von Trichlormethylalkylcarbonaten ersetzt wird.



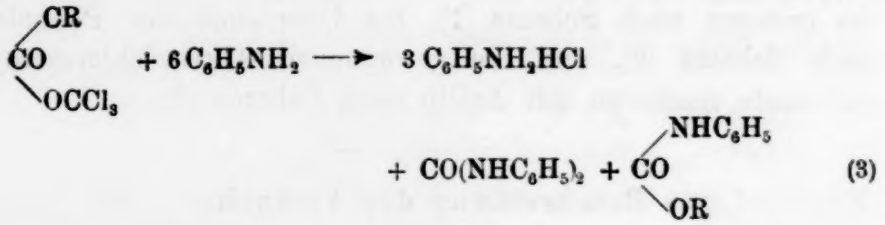
(1)

Bei Verwendung eines Überschusses an Alkoholen oder Natriumphenolat reagiert das „Diphosgen" unter Bildung normaler Carbonate[1]) [2]) (2).



(2)

Alkyltrichlormethylcarbonate haben die Fähigkeit, bei einigen Reaktionen die Gruppe $OCCl_3$ unter Bildung von Phosgen und Chlorwasserstoff abzuspalten. So reagieren z. B. die Alkyltrichlormethylcarbonate mit Anilin nach Schema (3)



(3)

[1]) W. Nekrassow u. N. Melnikow, dies. Journ. [2] **126**, 81—96 (1930).

[2]) Hentschel, dies. Journ. [2] **36**, 99, 209, 305 (1887).

unter Bildung von Diphenylharnstoff, Phenylcarbaminsäurealkylester und Anilinchlorhydrat.

Wir haben zwar mit „Diphosgen“ bereits einige Alkohole und Natriumphenolat reagieren lassen. Es schien aber interessant, das Verhalten der anderen Phenole zum „Diphosgen“ zu untersuchen, da substituierte Phenole manchmal anders reagieren, als das Phenol selbst. Verwendet wurden p-Kresol, β-Naphthol, p-Nitrophenol, p-Chlorphenol und Hydrochinon.

In allen Fällen wurden molekulare Mengen der Alkaliphenolate in wäßriger Lösung mit „Diphosgen“ zusammengebracht, und zwar das eine Mal ein Mol auf ein Mol, das andere Mal auf ein Molekül „Diphosgen“ 4 Moleküle Phenol. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen, wie sie in dem vorhergehenden Aufsatz beschrieben sind, durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß im ersten Teil die Reaktion ebenso vor sich geht wie mit Alkoholen, d. h. es bilden sich Alphyltrichlormethylcarbonate (nach Schema I) in verhältnismäßig guter Ausbeute. Im zweiten Fall geht die Reaktion nach Schema (2) vor sich unter Bildung von Dialphylcarbonaten.

Mit Hydrochinon verläuft die Reaktion anscheinend nach demselben Schema unter Bildung von Hydrochinonhexachlordimethybiscarbonat, $CCl_3OCOOC_6H_4OCOOCCl_3$, farblose Krystalle, die bei ungefähr 160° unter Zersetzung schmelzen.

Die nach Schema (I) erhaltenen Alkyltrichlormethycarbonate wurden mit Anilin umgesetzt, wobei auch in diesen Fällen die Reaktion unter Bildung von entsprechendem Phenylcarbaminsäurealphylester, Diphenylharnstoff und Chlorwasserstoffanilin nach Schema (3) vor sich ging.

Somit verläuft in den untersuchten Fällen die Reaktion zwischen „Diphosgen“ und Natriumphenolaten bei Überschuß dss ersteren nach Schema (1), bei Überschuß des Phenolats nach Schema (2), und die gewonnenen Alkyltrichlormethylcarbonate reagieren mit Anilin nach Schema (3).

Beschreibung der Versuche

1. „Diphosgen“ und p-Kresol

a) Zu 30 g frischdestillierten „Diphosgen“ (vom Sdp. 127° bei 757 mm) wurde unter beständigem Umrühren und Ab-

kühlen die Lösung von 16,2 g p-Kresol in 75 ccm 2n-NaOH zugefügt.

Es zeigte sich schwache Erwärmung und die Abscheidung eines Niederschlages. Nach 15 Minuten langem Umrühren wurde der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert und dann dreimal aus Äther umkrystallisiert; Ausbeute gegen 16 g. Schneeweiße Krystalle vom Schmp. 47° und $Sdp._{10}$ 162°.

0,2122 g Subst.: 0,3128 g CO_2, 0,051 g H_2O. — 0,2947, 0,0982 g Subst.: 32,9, 10,9 ccm 0,1n-$AgNO_3$. — 0,1919 g Campher und 0,0155 g Subst.: Δ = 21°.

$C_9H_7O_3Cl_3$	Ber. C 40,08	H 2,62	Cl 39,47		M 269,44
	Gef. „ 40,20	„ 2,7	„ 39,59, 39,31		„ 291,01

b) Zu einer Lösung von 10,9 g p-Kresol in 50 ccm 2n-NaOH wurde unter beständigem Umrühren und Abkühlen 5 g „Diphosgen“ zugefügt. Nach 15 Minuten wurde der erhaltene Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 114°. [Bender[1]) gibt für Ditolylcarbon den Schmp. von 115° an.]

0,2001 g Campher und 0,0186 g Subst.: Δ = 16°.

$C_{15}H_{14}O_3$ Ber. M 242,132 Gef. M 232,2

2. „Diphosgen“ und β-Naphthol

Zu 20 g „Diphosgen“ wurde unter denselben Bedingungen eine Lösung von 14,4 g β-Naphtol in 50 ccm 2n-NaOH zugefügt.

Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und dreimal aus Äther umkrystallisiert; Ausbeute ungefähr 18 g. Weiße Krystalle vom Schmp. 128°.

0,3112 g Subst.: 0,5363 g CO_2, 0,675 g H_2O. — 0,1528 g Subst.: 0,2131 g AgCl.

$C_{12}H_7O_3Cl_3$	Ber. C 47,14	H 2,31	Cl 34,83
	Gef. „ 47,0	„ 2,43	„ 34,50

Zu einer Lösung von 14,4 g β-Naphtol in 15 ccm 2n-NaOH wurde unter Umrühren 5 g „Diphosgen“ gegeben, der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus

[1]) Bender, Ber. 19, 2268 (1886).

Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute ungefähr 10 g. Schmp. 175°. Allem Anschein nach β-Naphtylcarbonat.[1])

3. „Diphosgen und p-Chlorphenol"

Die Reaktion wurde mit 30 g „Diphosgen" und einer Lösung von 12,8 g Chlorphenol in 50 ccm 2n-Ätznatron wie unter 1a) durchgeführt. Schneeweiße Krystalle vom Schmp. 109°.

0,4120 g Subst.: 0,5027 g CO_2, 0,0556 g H_2O. — 0,2010 g Subst.: 0,2952 g AgCl.

$C_8H_4O_3Cl_4$	Ber.	C 33,12	H 1,39	Cl 48,92
	Gef.	„ 33,28	„ 1,51	„ 48,65

Zu einer Lösung von 12,8 g Chlorphenol in 50 ccm 2n-Ätznatron wurde 5 g „Diphosgen" zugefügt. Nach 15 Minuten langem Umrühren wurde der abgeschiedene Niederschlag wie unter 1b) beschrieben, aufgearbeitet.

Der Schmelzpunkt des Carbonats lag bei 147° [nach Barel[2]) 144—145°].

0,2312, 0,2232 g Subst.: 0,2351, 0,2256 g AgCl.

$C_{13}H_8O_3Cl_2$	Ber.	Cl 25,06	Gef. Cl 25,15, 25,0

4. „Diphosgen und p-Nitrophenol"

Zu 10 g frischdestillierten „Diphosgen" wurde unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von 7 g Nitrophenol in 50 ccm Ätznatron (2n) gegeben. Reaktionsverlauf und Aufarbeitung wie unter 1a); Ausbeute etwa 10 g. Weiße Krystalle mit einer schwachgelblichen Nuance, Schmp. 132°.

0,4351 g Subst.: 0,5107 g CO_2, 0,0583 g H_2O. — 0,2112 g Subst.: 0,2996 g AgCl. — 0,3515 g Subst.: 13,95 ccm N (18°, 733 mm).

$C_8H_4O_5NCl_3$	Ber.	C 31,94	H 1,34	Cl 35,41	N 4,66
	Gef.	„ 32,01	„ 1,50	„ 35,09	„ 4,50

5. 4-Tolyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Eine Lösung von 13,5 g Tolyltrichlormethylcarbonat in 100 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 27 g Anilin in 100 ccm Äther versetzt.

---

[1]) Einhorn, Holland, Ann. Chem. **301**, 113, 115 (1897).
[2]) Barel u. Morel, Bll. [3] **21**, 724 (1899).

Es zeigte sich starke Erwärmung und Abscheidung eines erheblichen Niederschlages von Diphenylharnstoff. Nach einer Stunde wurde der Niederschlag (10,5 g) filtriert und mit Wasser gewaschen; Schmp. 234°.

Das ätherische Filtrat hinterließ beim Eindampfen ungefähr 10 g einer Substanz, die nach zweimaligem Krystallisieren aus Alkohol bei 114° schmolz, in Übereinstimmung mit der Angabe in der Literatur.[1])

0,2082 g Subst.: 11,28 ccm N (12°, 738 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,17 Gef. N 6,3

6. β-Naphthyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Zu 6 g β-$C_8H_7OCOOCCl_3$, in 100 ccm Äther gelöst, wurden 10 g Anilin in 50 ccm Äther zugefügt.

Die Reaktion verläuft sehr stürmisch und es bildet sich rasch ein weißer Niederschlag; er wird nach einer Stunde filtriert und mit Wasser und Äther gewaschen. Man erhält ungefähr 3 g Diphenylharnstoff.

Das Filtrat hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers ungefähr 2 g Substanz, die nach zwei Krystallisationen aus Alkohol bei 154° schmolz. [In der Literatur wird für Phenylcarbaminsäure-β-naphthylester der Schmp. 155° angegeben.[2])]

0,3211 g Subst.: 15,5 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ Ber. N 5,32 Gef. N 5,50

7. 4-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Zur Lösung von 7,2 g 4-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat in 100 ccm Äther wurde eine Lösung von 14 g Anilin in 50 ccm Äther hinzugefügt.

Der Niederschlag enthält etwa 5 g Diphenylharnstoff.

Der Äther hinterließ ungefähr 5 g Phenylcarbaminsäure-4-chlorphenylester vom Schmp. 137—138° aus Alkohol.[3])

0,2832 g Subst.: 14,15 ccm N (18°, 790 mm).

$C_{13}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 5,66 Gef. N 5,71

---

[1]) Leuckart, dies. Journ. [2] 41, 319 (1890).

[2]) Leuckart u. Schmidt, Ber. 18, 2340 (1885); Snape, Ber. 18, 243 (1885).

[3]) Hantzsch u. Mal, Ber. 28, 979 (1895).

8. 4-Nitrophenyltrichlormethylcarbonat und Anilin

Zu einer Lösung von 7,5 g 4-Nitrophenyltrichlormethylcarbonat in 100 ccm Äther wurde eine Lösung von 14 g Anilin in 50 ccm Äther zugefügt.

Die von dem Niederschlag abfiltrierte ätherische Lösung hinterließ etwa 5 g Phenylcarbaminsäurenitrophenylester vom Schmp. 147° (aus Alkohol).[1])

0,1516 g Subst.: 14,01 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 10,86 Gef. N 10,65

Es erscheint interessant, daß bei der Umsetzung von „Diphosgen“ und Phenolen das angewandte Alkali eine gewisse Bedeutung hat. Die Natriumphenolate geben größere Ausbeuten und reinere Produkte, während sich mit Kaliumphenolaten neben Trichlormethylcarbonaten normale Carbonate bilden.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

---

[1]) Busch, Blume u. Lange, dies. Journ. [2] 79, 534 (1893).

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy

Die Einwirkung der Senföle auf Oxime[1])

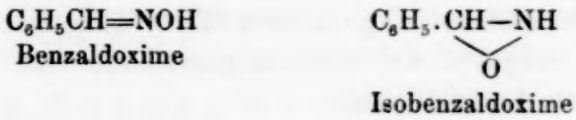
Von **An. Obregia** und **C. V. Gheorghiu**

(Eingegangen am 29. August 1930)

Das sehr ausführliche Studium der Einwirkung der den Senfölen entsprechenden Sauerstoffverbindungen (Isocyanate) auf Oxime ist hauptsächlich H. Goldschmidt[2]) zu danken, der zuerst diese Reaktion untersucht hat.

Er fand, daß die Isocyanate mit Oximen nach Art der Hydroxylverbindungen reagieren, indem sie Additionsprodukte: Phenylcarbaminsäureester der Oxime (Carbanilidooxime) bilden.

Goldschmidts Untersuchungen haben bekanntlich zu sehr wichtigen Ergebnissen geführt. Es sei nur daran erinnert, daß er mit Hilfe der Isocyanateinwirkung auf Oxime bewiesen hat, daß die Isomerie der beiden Benzaldoxime und allgemein der Aldoxime nicht strukturell begründet ist[3]), wie das Beckmann[4]) den Formeln



$C_6H_5CH{=}NOH$ — Benzaldoxime

Isobenzaldoxime

entsprechend vermutet hatte.

Goldschmidt hat schon zu Beginn seiner Arbeiten angenommen, daß im Falle der Oxime eine stereochemische Isomerie noch unbekannter Art vorliegt.

Daß es sich hierbei in der Tat um Stereoisomerie handelt und welcher Art diese ist, hat bekanntlich die geniale Hypo-

---

[1]) Der gleiche Gegenstand in verkürzter und veränderter Form hat dem einen von uns (G.) zur Erlangung der Doktorwürde gedient.

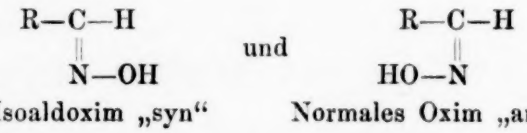
[2]) H. Goldschmidt, Zur Kenntnis der Oxime, Ber. **22**, 3101 (1889).

[3]) Ber. **22**, 3113 (1889).

[4]) Ber. **22**, 1531 (1889).

these von Hantzsch und Werner[1]) (Die Grundlage der Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen) endgültig bewiesen.

Die Isomerie in der Klasse der Oxime wurde dadurch im Sinne der beiden stereochemischen Konfigurationen gedeutet:



Isoaldoxim „syn" Normales Oxim „anti"

Was die Konfigurationsbestimmung der Aldoxime anbelangt, hat Goldschmidt bei Fortsetzung seiner Arbeit die experimentelle Bestätigung für die schon früher von Hantzsch und Werner ausgesprochene Ansicht geben können, daß bei den Isoaldoximen, die unter Wasserabspaltung Nitrile geben, die reagierenden H und OH sich in korrespondierender Stelle größeren Annäherung), also in Syn-Konfiguration befinden.

H. Goldschmidt zeigte, daß die Phenylcarbaminsäureester der Isoaldoxime sich in der Tat mit viel größerer Leichtigkeit zersetzen als die den normalen Oximen entsprechenden Produkte. Sonach befinden sich die beiden Gruppen, die miteinander reagieren (—H und —O.CO.NH.C_6H_5) bei den Derivaten der Isoaldoxime in größerer Annäherung (also Syn-Konfiguration) als bei den normalen Oximen (Anti-Konfiguration).

Zu ganz gleichen Ergebnissen führte bekanntlich die noch sicherere Konfigurationsbestimmungsmethode von Hantzsch mit Hilfe der Acetylderivate.

Während die soeben genannte Reaktion mit Isocyanaten genügend erforscht worden ist, sind unsere Kenntnisse über die Einwirkung der entsprechenden sulfurierten Produkte — der Senföle (Isothiocyanate) — auf die Oxime bisher sehr begrenzt geblieben.

Bekanntlich aber zeigen die schwefelhaltigen Verbindungen kein ganz analoges Verhalten wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

---

[1]) Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen, Ber. **23**, 11 (1890).

Selbst die Isothiocyanate (Senföle) reagieren oft anders als die Isocyanaten.

Es sei z. B. an das verschiedenartige Verhalten der Isocyanate und Senföle gegen Hydrazone erinnert.[1])

Somit war gewiß von Interesse, auch bei der Einwirkung der Senföle auf Oxime, die eventuellen Analogien sowie Verschiedenheiten im Vergleich mit den Isocyanaten kennen zu lernen.

Unsere Kenntnisse über die Einwirkung der Senföle auf Oxime beschränken sich bis jetzt auf einige Angaben, die man in der Arbeit von Br. Pawlewski[2]): „Kondensation der Oxime mit Senfölen" findet.

In einer älteren Mitteilung von W. R. Orndorff und Richemond[3]): „Phenylsenföl als Reagens zur Entdeckung alkoholischer Hydroxylgruppen", die auch den Zweck verfolgte, festzustellen, ob Senföle nicht ebenso zum Nachweis des Oximcharakters benutzt werden können[4]), findet man in dieser Beziehung keine Angaben.

In seiner Arbeit zeigte B. Pawlewski[5]), „daß die Oxime leicht mit den Senfölen reagieren, daß die Reaktion im allgemeinen heftig unter Bildung von harzartigen öligen Produkten, die sich nicht näher untersuchen lassen, verläuft". In mit Benzol oder mit Toluol verdünnten Lösungen erhielt er „bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit beständige Körper, die die Zusammensetzung der Thiourethane besitzen. Die Reaktion findet nach folgendem Schema statt:

$$R.NOH + R'N = CS \longrightarrow RNH.CSNHR'."$$

„Der Mechanismus der Reaktion ist wohl komplizierter: Außer der Umgruppierung und einer Reduktion findet auch eine Ausscheidung von Schwefel und die Bildung anderer fester, sogar schwefelfreier Produkte statt" ... „Die Reaktionsprodukte sind einesteils wahre Thioharnstoffe, andererseits unter-

[1]) A. Arnold, Ber. **30**, 1015 (1897).

[2]) Ber. **37**, 158 (1904).

[3]) Ann. chem. Journ. **22**, 458 (1899); Chem. Zentralbl. **1900**, I, 289.

[4]) Die Originalarbeit stand nicht zur Verfügung.

[5]) Zuerst in: „Dzin. IX: Zjafdn przyrodn polsc", Krakau, veröffentlicht.

scheiden sie sich in ihren Eigenschaften derartig von ihnen, daß man die Möglichkeit eines stereoisomeren oder eines tautomeren Baues vermuten muß."

Pawlewski wies weiter darauf hin, daß „diese Fragen nur durch äußerst genaue Versuche aufgeklärt werden können". Er hat die Einwirkung des Phenylsenföls, sowie des ortho- und para-Tolylsenföls auf Benzaldoxime (α und β) und auf ein Ketoxim — das Campheroxim — untersucht.

Bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf Benzaldoxime (α und β) hat er als Reaktionsprodukte nur Thiocarbanilid, das er durch Analyse identifizierte, außerdem Krystalle von Schwefel erhalten. Bei der Einwirkung des o-Tolylsenföls auf Benzaldoxim (ohne Angabe des Isomeren) erhielt er eine ölige Flüssigkeit, aus welcher eine krystallinische Substanz vom Schmp. 166—168° isoliert wurde, die er als den Phenyl-o-tolylsulfoharnstoff ansah, obgleich sie mit der bekannten Verbindung dieser Konstitution vom Schmp. 139° nicht identisch war, die schon früher durch G. Staats[1]) direkt aus Anilin und o-Tolylsenföl dargestellt worden war. „Die Temperaturdifferenz von 28° beim Schmelzpunkt", schob Pawlewski „Verunreinigungen oder falschen Beobachtungen" zu und machte die Annahme einer Stereoisomerie oder Tautomerie bei diesen sowie bei anderen von ihm erhaltenen Verbindungen.

Bei der Einwirkung von p-Tolylsenföl auf Benzaldoxim (in Benzol gelöst) wurde nach 2 Wochen neben Schwefel ein krystallines Produkt vom Schmp. 176—178° erhalten, dem Pawlewski die Konstitution: (p)-$CH_3.C_6H_4NH.CS.NH.C_6H_5$ zuschrieb, obgleich es mit dem, von G. Staats dargestellten Phenyl-p-tolylthioharnstoff nicht identisch war. Außer den eben zitierten Angaben von Pawlewski besitzen wir, unseres Wissens, keine anderen Kenntnisse über die Senföleinwirkung auf Oxime.

Wie man aus jener Arbeit ersieht, ist die Einwirkung der Senföle auf Oxime eine recht komplizierte Reaktion; und da über den Verlauf derselben sich daraus kein klares Bild ersehen läßt, war eine eingehende Erforschung jener Einwirkung wünschenswert.

---

[1]) Ber. 13, 137 (1880).

Die Anregung, ein erneuertes Studium dieser Einwirkung in Angriff zu nehmen, war auch dadurch gegeben, daß eine vergleichende Betrachtung der Carbonsäuren mit den Oximen, die auch Säurecharakter aufweisen, zu dem Gedanken führte, daß auch in dem Verhalten gegenüber Senfölen in beiden Fällen vielleicht, wenigstens teilweise, Analogien zu treffen wären.

Die Senföle reagieren bekanntlich mit Carbonsäuren, indem sie beim Erwärmen Kohlenoxysulfid und Anilide[1]) bilden:

$$C_6H_5.N{=}C{=}S + CH_3.COOH = COS + CH_3.CO.NH.C_6H_5,$$

eine Reaktion, die übrigens in entsprechender Weise (CO_2 anstatt COS) auch bei Isocyanaten eintritt.

Einige Versuche zeigten in der Tat, daß beim Erhitzen von Phenylsenföl mit α-Benzaldoxim eine reichliche Gasentwicklung eintritt, die sich als Kohlenoxysulfid nachweisen ließ.

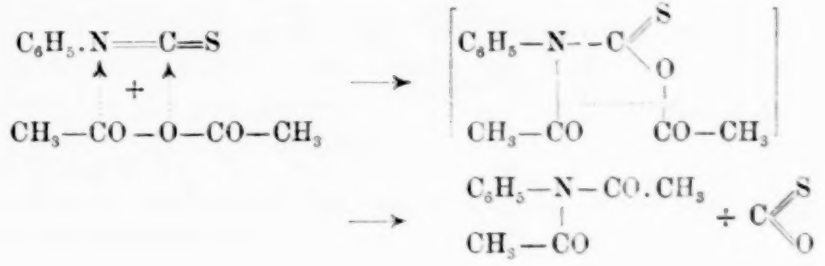
Die Vermutung einer Analogie war dadurch um so mehr gegeben. Wie im Falle der Carbonsäuren ($CH_3.COOH$) bei der Einwirkung auf Senföle neben COS sich Anilide bilden, würden im Falle der Aldoxime, anstatt Anilide, in entsprechender Weise Hydrazone neben COS entstehen müssen.

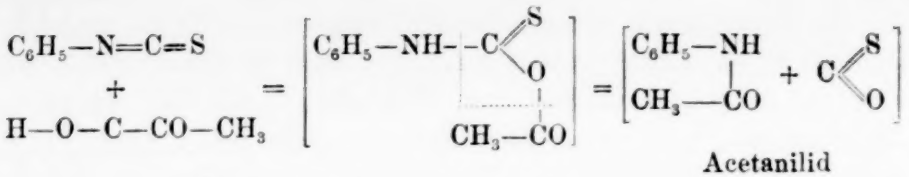
In beiden Fällen würden sich wohl in erster Linie Additionsprodukte[2]) bilden, die sich von selbst folgendermaßen zersetzen würden:

---

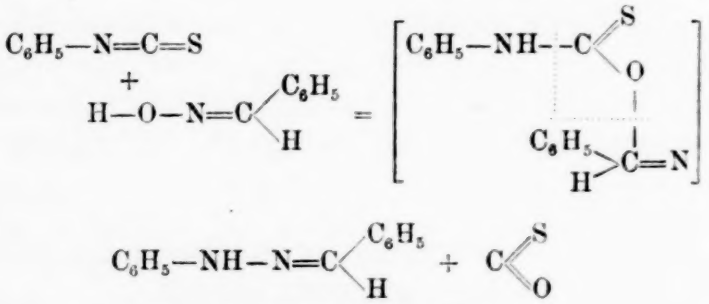
[1]) A. W. Hofmann, Ber. **3**, 771 (1870); Werner, Soc. **59**, 548 (1891); F. Crafft u. Karstens, Ber. **25**, 458 (1892); Percy Kay, Ber. **26**, 2848 (1893).

[2]) Die Senföleinwirkung auf Anhydride (einbasischer sowie zweibasischer Säuren), die ebenfalls unter Kohlenoxysulfidentwicklung zu diacylierten Amiden, bzw. substituierten Imiden führten, findet höchstwahrscheinlich auch unter Zwischenbildung einer Additionsverbindung statt, und ist demnach ähnlich der Einwirkung auf freien Säuren:

a)




Acetanilid

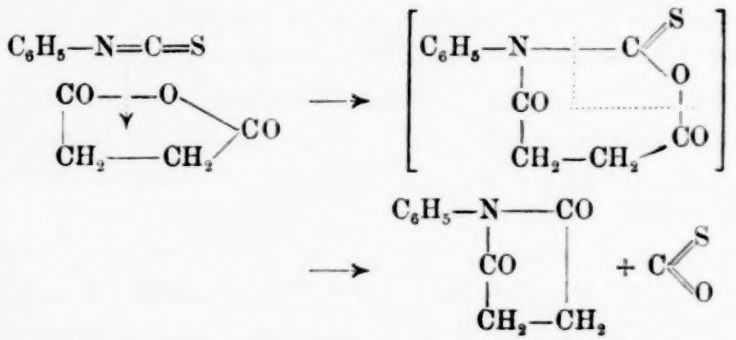


Benzaldehydphenylhydrazon

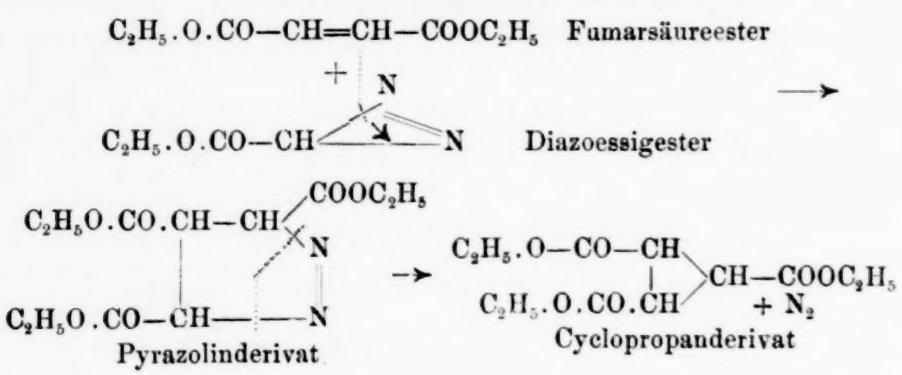
Diese Analogie wäre gewiß auch für die Isocyanate denkbar. Obschon aus der sehr ausführlich studierten Einwirkung der letzteren auf Oxime keine Ähnlichkeit mit der Einwirkung auf Carbonsäuren hervorgeht, war doch auf Grund des nicht

---

b)



Letzte Reaktion würde demnach z. B. ähnlich der Einwirkung von Diazoessigestern auf α,β-ungesättigten Säuren verlaufen:



Pyrazolinderivat

Cyclopropanderivat

immer analogen Verhaltens sulfurierter Verbindungen vorderhand nicht ausgeschlossen, daß bei Senfölen die Einwirkung, wenigstens auch nicht teilweise, im Sinne genannter Analogie verlaufen könnte.

Wie aus der vorliegenden Arbeit zu sehen sein wird, tritt diese Vermutung aber auch bei Senfölen nicht ein.

Unter ihren Einwirkungsprodukten auf Oxime wurden niemals Hydrazone und ebensowenig etwa Additionsprodukte der letzteren mit Senfölen[1]) wahrgenommen. Die Einwirkung der Senföle auf Oxime findet in ganz anderer Weise wie auf Säuren statt. Eine nähere vergleichende Untersuchung beider Vorgänge werden wir eventuell noch durchführen.

Im Verlauf unserer Arbeit haben wir hauptsächlich die Einwirkung von Phenylsenföl, o- und p-Tolylensenföl, auf α- und β-Benzaldoxim, Acetaldoxim, Oenanthaldoxim, Salicylaldoxim, α- und β-Anisaldoxim, α- und β-Furfuraldoxim sowie Acetoxim, Methyläthylketoxim, Diäthylketoxim, Methylpropylketoxim, Methylisobutylketoxim, Acetophenonoxim, Resacetophenonoxim und Methyl-p-tolylketoxim untersucht.[2])

Es wurde ebenfalls die Einwirkung auf einige Isonitrosoketone (Diacetylmonoxim, α- und β-Benzilmonoxim), auf Isonitrosolävulinsäure, Benzhydroxamsäure sowie auf ein Dioxim (Dimethylglyoxim) studiert.

Die Reaktion ist sowohl bei gewöhnlicher, wie bei erhöhter Temperatur, mit oder ohne Lösungsmittel, erforscht worden.

Die Arbeitsbedingungen sind teils denjenigen von Goldschmidt bei der Reaktion mit Phenylisocyanat, teils denjenigen von Pawlewski angenähert.

Es wurden auch andere Reaktionsbedingungen, wie die Einwirkung in zugeschmolzenem Rohr, in alkoholisch-alkalischer Lösung usw. benützt.

Aus vorliegender Untersuchung hat sich ergeben, daß die Einwirkung der Senföle auf Oxime im allgemeinen weniger heftig ist als die der Isocyanate. So ist die Reaktion zwischen

---

[1]) Arnold, Ber. 30, 1017 (1897).

[2]) Wir berücksichtigen, die Untersuchung auch auf stereoisomere Ketoxime auszudehnen.

aromatischen Aldoximen und Senfölen niemals mit spontaner Temperaturerhöhung verbunden, im Gegensatz zu der mit Isocyanaten, wie sie H. Goldschmidt fand.[1])

Von den untersuchten aliphatischen Aldoximen tritt nur bei Acetaldoxim die Einwirkung von Phenylsenföl unter spontaner Selbsterwärmung ein.

Beim Erwärmen ohne Verdünnungsmitteln findet die Einwirkung, bei in Reaktion tretenden Oximen, mit Heftigkeit statt.

Im Gegensatz zu den Isocyanaten ist die Einwirkung der Senföle auf Oxime auch weniger allgemein.

Während das Phenylisocyanat mit α-Isonitrosoketonen und Glyoximen (Methylpropylglyoxim, α-, β- und γ-Benzildioxime[2]) reagiert, tritt zwischen Phenylsenföl und α- und β-Benzilmonoxim, Diacetylmonoxim und Dimethylglyoxim weder in der Kälte, noch bei direktem Erwärmen oder in Gegenwart von Verdünnungsmitteln eine Einwirkung ein.

Desgleichen tritt keine Einwirkung mit Isonitrosolävulinsäure und Benzhydroxamsäure sowie mit Tetramethyldiamidobenzophenoxim ein.

Bei hydroxylierten Oximen, wie Salicylaldoxim und Resacetophenonoxim, reagieren die Senföle bloß mit der Oximgruppe, im Gegensatz zu den Isocyanaten, die mit beiden funktionellen Gruppen in Reaktion treten.[3])

Dieses Verhalten der Senföle entspricht der Tatsache, daß sie im allgemeinen mit phenolartigen Hydroxylen schwer oder gar nicht reagieren.[4])

Was den Verlauf der Einwirkung der Senföle auf Oxime anbelangt, ist derselbe, sowohl für Aldoximen wie für Ketoximen in erster Phase derjenigen von H. Goldschmidt studierten Einwirkung der Isocyanate analog.

Es bilden sich zuerst ganz ähnlich konstituierte Additionsprodukte:

---

[1]) A. a. O.

[2]) H. Goldschmidt, Ber. **22**, 3108, 3111 (1889).

[3]) Ber. **22**, 3102 (1889).

[4]) H. L. Snape: Über einige Phenylthiocarbaminsäureäther. Journ. Chem. Soc. **69**, 90—101 (1896); Ber. **29**, 177 (1896).

I

$$C_6H_5.N{=}C{=}O + HO.N{=}C\begin{matrix}R\\R\end{matrix} = C_6H_5.NH{-}CO{-}N{=}C\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$$

(Carbanilidoaldoxime von H. Goldschmidt)

$$C_6H_5.N{=}C{=}O + HO.N{=}C\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} = C_6H_5.NH{-}CO{-}N{=}C\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$

(Carbanilidoketoxime)

II

$$C_6H_5.N{=}C{=}S + HO.N{=}C\begin{matrix}R\\R\end{matrix} = C_6H_5.NH{-}CS{-}N{=}C\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

(Thiocarbanilidoaldoxime)

$$C_6H_5.N{=}C{=}S + HO.N{=}C\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} = C_6H_5.NH{-}CS{-}N{=}C\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$

(Thiocarbanilidoketoxime)

Während aber die mit Isocyanaten sich bildenden Additionsprodukte (I) beständig sind und isoliert werden konnten, sind die entsprechenden Senföladditionsprodukte der Oxime (Thiocarbanilidooxime) ganz unbeständig und als solche nicht isolierbar.

Diese zuerst entstehenden Additionsprodukte erleiden sofort eine weniger oder mehr komplizierte Umwandlung (je nachdem die Einwirkung auf Ketoxime oder Aldoxime erfolgt). Diese besteht hauptsächlich in einer Selbstzersetzung der Aldoximadditionsprodukte und einer Autoxydation der Ketoximadditiosprodukte. Nebenbei treten in beiden Fällen auch sekundäre Vorgänge ein.

Über den Verlauf dieser Umwandlungen wird im folgenden näher berichtet.

I. Die Einwirkung der Senföle auf Ketoxime

Da die Einwirkung der Senföle auf Ketoxime die einfachere ist, wollen wir sie zuerst betrachten. Diese Einwirkung findet teilweise in verschiedener Weise statt, je nachdem man bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur arbeitet.

a) Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur

Die mit den Ketoximen sich intermediär bildenden Additionsprodukte wandeln sich in schwefelfreie Substanzen um,

die mit den Carbanilidoketoximen von Goldschmidt identisch sind.

Daneben haben wir immer Schwefel und unter gewissen Bedingungen auch Thioschwefelsäure als Alkalisalz isoliert.

Die Bildung von Carbanilidoverbindungen bei der Umsetzung mit Senfölen kann wohl einem Autoxydationsprozeß zugeschrieben werden. Der Einfluß der Luft ist, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, genau nachgewiesen.

Man kennt zahlreiche Fälle von Autoxydationen bei sulfurierten organischen Verbindungen.

So haben unter anderen H. Berthoud[1]), Billeter[2]), M. Delépine[3]) die Autoxydation vieler Thionverbindungen, wie z. B. der aliphatisch bisubstituierten Thiurethane, der neutralen Ester der Thionthiolcarbonsäure und der Dialkylthiocarbaminsäure untersucht, die sich zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen umwandeln.

Diese Autoxydationsprozesse sind zuweilen — immer bei Verbindungen, die den Schwefel doppelt an Kohlenstoff gebunden enthalten (Thionverbindungen) — von Oxyluminescenz und von nebelartigen Erscheinungen begleitet.

Solche Erscheinungen wurden bei Umsetzung der Senföle mit Ketoximen nicht beobachtet. Autoxydationen treten bekanntlich auch sehr oft schon an der Luft bei mercaptanartigen Verbindungen ein.[4])

Was den Mechanismus der Autoxydation bei Senföladditionsprodukten betrifft, so wäre es möglich, daß er dem von O. Billeter[5]) und M. Delépine[6]) bei den genannten Substanzen studierten Prozesse analog sei.

---

[1]) H. Berthoud, Autoxydation des thiourethanes aliphatiques bisubstituées, Thèse, Neuchâtel 1905.

[2]) O. Billeter, Über die Autoxydation der Dialkylthiocarbaminsäureester, Ber. **43**, 1854 (1910).

[3]) M. Delépine, Sur quelques composés organiques spontanément oxydables avec phosphorescence, Bull. soc. chim **7**, 404, 722 (1910); **9**, 901 bis 904 (1911); **11**, 576 (1912); **31**, 762 (1922).

[4]) Schon die einfachen Mercaptane oxydieren sich an der Luft.

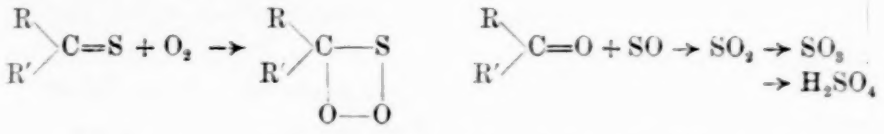
[5]) O. Billeter, a. a. O.; Sur l'autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbamique, Helv. chim. Acta I, 167 (1918).

[6]) A. a. O.; Sur l'autoxydation des composés sulfurés organiques, Bull. soc. chim. **31**, 762 (1922).

Ebenso wie bei anderen Auto-Oxydationen, z. B. der Aldehyde (Engler, Bamberger, Biltz[1]) nehmen diese Autoren an, daß Sauerstoff sich an die doppelte Bindung zwischen C und S anlagert.

Es resultieren unbeständige Peroxyde, die durch spontanen Zerfall die entsprechenden Sauerstoffverbindungen und das hypothetische Schwefelmonoxyd SO liefern.

Nach Delépine[2]) findet z. B. die Reaktion gemäß dem allgemeinen Schema statt:



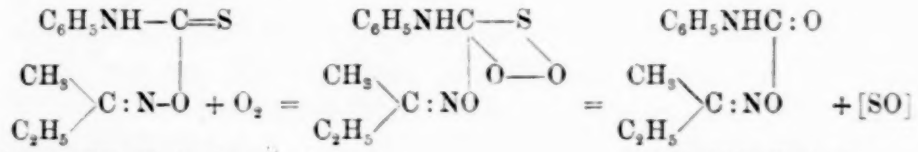
Das intermediär gebildete SO wird zu H_2SO_3 und schließlich zu H_2SO_4 weiter oxydiert.

Bei der Oxydation von Dimethylxantogenamid:

$$CS(OC_2H_5)N(CH_3)_2 \longrightarrow CO(OC_2H_5)N(CH_3)_2 + SO$$

haben Billeter, sowie Berthoud[3]) auch die Bildung von Thiosulfat nachgewiesen.

Im Sinne dieser Auffassung könnte man die Oxydation der unbeständigen Thiocarbanilidoverbindungen z. B. des Additionsprodukts von Methyläthylketoxim an Phenylsenföl, falls sie auch in diesem Falle als Thionverbindungen reagieren, nach folgendem Schema deuten:



Methyläthylketoxim-thiocarbanilid — Methyläthylketoxim-carbanilid

[1]) Engler, Ber. **30**, 1669 (1897); **33**, 1097 (1900); Bamberger, Ber. **33**, 111 (1900); Biltz, Ann. Chem. **305**, 165 (1899); Manchot Habilitationsschrift, Göttingen 1900; Engler u. Frankenstein, Ber. **34**, 2933 (1901); I. Ciamecciani u. Silber, Ber. **45**, 38 (1912); Beurath u. A. v. Meyer, Ber. **45**, 2703 (1912); M. Busch u. W. Sietz, Ber. **47**, 3277 (1914).

[2]) A. a. O.

[3]) A. a. O.

Man würde somit die Carbanilidoverbindung und das hypothetische SO erhalten, aus dessen weiterer Umwandlung sich die Schwefelausscheidung erklären würde:

$$2(SO) + H_2O = S_2O_3H_2 = S + SO_2 + H_2O$$

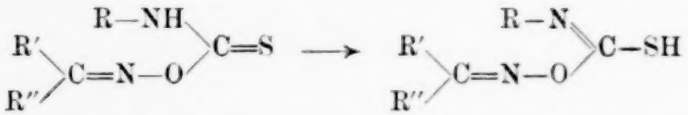
Diese Peroxyd-Autoxydationshypothese bezieht sich wohl nur auf Thionverbindungen.

Für die Verbindungen, welche ein an Stickstoff gebundenes bewegliches Wasserstoffatom besitzen, für die man auch die tautomere Form in Erwägung ziehen könnte, hat Billeter[1]) sogar auf die Abwesenheit von Autoxydabilität und Phosphorescenz hingewiesen.

Nun, gerade diese tautomere mercaptanartige Form können unsere Senföladditionsprodukte aufweisen.

Wie im experimentellen Teil dargelegt, sind doch diese Additationsprodukte auch Oxydabel, obschon in der Tat nicht phosphorescenzfähig.

Für den Verlauf der Autoxydation dieser unbeständigen Senföladditionsprodukte darf man gewiß gerade den Umstand nicht außer acht lassen, daß sie tautomer mercaptanartig reagieren können:



und daß diese Thiolverbindungen eine sehr ausgeprägte Oxydationsneigung besitzen.[2])

Bei dieser Oxydation, die übrigens nicht immer spontan verläuft, resultieren bekanntlich Disulfide, die oft so wenig stabil sind, daß sie nicht isoliert werden können.

In dieser Beziehung ist z. B. zu erwähnen, daß Maly[3]) bei der Oxydation von Thioharnstoff in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat Harnstoff erhalten hat.

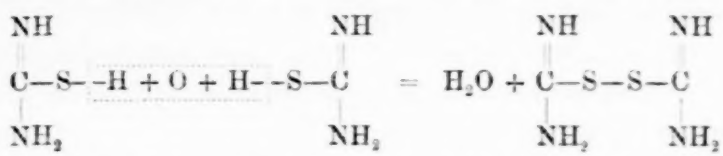
In saurer Lösung (bei Gegenwart von Salpeter- oder Oxalsäure) hat er ein Disulfid als schwerlösliches Nitrat oder

[1]) Helv. chim. Acta I, 168 (1918).

[2]) Bekanntlich oxydieren sich auch die einfachen Mercaptane schon langsam an der Luft.

[3]) R. Maly, Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff, Monatsh. **11**, 277 (1890).

Oxalat erhalten, dessen Bildung nur durch die Annahme der tautomeren Form des Thioharnstoffs zu erklären war:

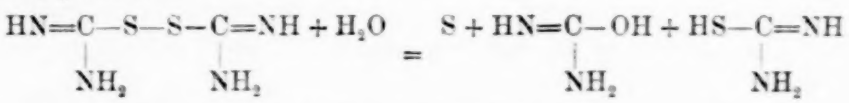


Dieselben Salze des Disulfids (Carboamidoimidodisulfids) hat auch Storch[1]) erhalten. Er betonte, daß „dieses Disulfid nur in Verbindung mit stärkeren Säuren halbwegs beständig ist. Die freie Basis oder die Salze mit schwächeren Säuren, erleiden sehr bald einen Zerfall, wie man ihn bei Disulfiden organischen Körpern antrifft. Während jedoch die Disulfide der aliphatischen Reihe erst bei erhöhter Temperatur (z. B. Destillation) Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfahren, zeigt obengenanntes Disulfid in wäßriger Lösung dieses Verhalten schon bei Zimmertemperatur".

Es ist somit durch die Arbeiten von Maly wie auch von Storch nachgewiesen, daß sich durch Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lösung ein unbeständiges Disulfid bildet, das als Nitrat oder Oxalat isoliert werden kann.

Daß auch bei Abwesenheit von Säuren (z. B. Oxydation des Thioharnstoffs mit $KMnO_4$) die Bildung desselben Disulfids (Carboamidoimidodisulfid) anzunehmen ist, und daß es das Zwischenprodukt in der Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff darstellt, haben E. Fromm und R. Heyder[2]) gezeigt. Sie geben auch an:

„Auch in diesem Falle[3]) dürfte der Thioharnstoff zuerst in Carboamidoimidodisulfid übergeführt werden. In diesem Falle findet aber die Base keine Säure, um sich mit ihr zu einem beständigen Salze zu verbinden und zerfällt daher sofort hydrolytisch:



Der nach dieser Gleichung zurückgebildete Thioharnstoff

[1]) Storch, Monatsh. **470**, 452 (1890).
[2]) Ber. **42**, 3804 (1909).
[3]) Oxydation von Thioharnstoff mit $KMnO_4$ (Malys Versuche).

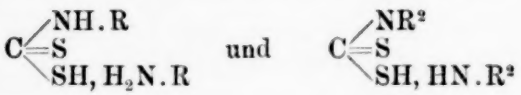
wird natürlich sofort von $KMnO_4$ oxydiert und das Oxydationsprodukt abermals gespalten."

Disulfide hat auch Hector[1]) bei der Oxydation von aliphatischen Thioharnstoffen durch H_2O_2 in saurer Lösung, wie z. B. Allyl-formamidindisulfid aus Allylthioharnstoff (Thiosinamin) erhalten.

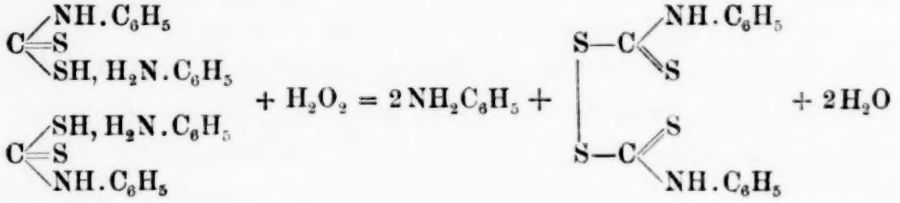
„Dagegen sind — wie Fromm und Heyder[2]) betonen —, alle Versuche, Arylthioharnstoffe zu ihren Disulfiden zu oxydieren, ohne Erfolg geblieben. Die Arylthioharnstoffe lassen sich allerdings durch die verschiedensten Oxydationsmittel oxydieren, indessen wird bei allen diesen Oxydationen S abgespalten und man erhält nicht die erwarteten Disulfide, sondern Stoffe, welche höchstwahrscheinlich durch die Zersetzung dieser Disulfide entstehen."

Es sei hier noch daran erinnert, daß Disulfide, die alle möglichen Beständigkeitsstufen aufweisen, auch durch Oxydation von Sulfhydrylgruppen besitzenden Verbindungen in der geschwefelten Kohlensäuregruppe erhalten wurden.

So ist es J. v. Braun[3]) gelungen, aus mono- und dialkylierten Dithiocarbaminsäuren, die als Aminsalze



durch Mischung von primären und sekundären Aminen mit Schwefelkohlenstoff entstehen, zahlreiche solche Disulfide, nämlich di- und tetralkylierte Thiuramdisulfide[4]) darzustellen:



[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 492, 502 (1891).

[2]) Ber. **42**, 3804 (1909).

[3]) J. v. Braun, Ber. **33**, 2726 (1900); **35**, 817 (1902); **36**, 2259 (1903).

[4]) Derivate des längst bekannten Thiuramdisulfids (Thiocarbamindisulfids), Zeise, Ann. Chem. **48**, 95 (1843); Debus, Ann. Chem. **73**, 27 (1850); Radical Thiuram = .

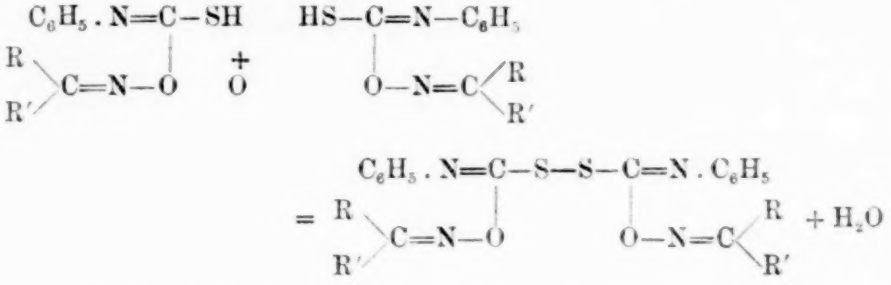
Diese Thiuramdisulfide zeigen sehr verschiedene Beständigkeitsstufen:

Während z. B. die aus sekundären Aminen erhaltenen tetraalkylierten Disulfide, wie Tetramethyl-thiuramdisulfid, sehr beständige krystallisierte Substanzen sind, und die aus primären Aminen entstehenden dialkylierten Thiuramdisulfide, obschon auch isolierbare feste, doch weniger beständige Substanzen darstellen, sind dagegen andere Disulfide „nicht in fester Form zu isolieren“ ... „sie scheiden sich ... in Form von zähen, meist gelblich gefärbten Ölen ab ... die alsbald einer Zersetzung anheimfallen.“ [1])

Auf Grund dieser im Gebiete der Oxydation mercaptanartig fungierender Verbindungen gewonnenen Erfahrungen darf wohl wahrscheinlich die intermediäre Bildung von sehr unbeständigen Disulfiden auch bei der Oxydation der Oximsenföl-Additionsprodukte angenommen werden.

Dabei wirkt wohl der Luftsauerstoff als oxydierendes Agens, wie das auch bei anderen Mercaptanen der Fall ist.

Im Sinne dieser Auffassung könnte man die erste Phase der Oxydation der nicht beständigen Additionsprodukte der Ketoxime (Thiocarbanilidoketoxime), ähnlich wie bei mercaptanartigen Verbindungen, folgendermaßen darstellen:

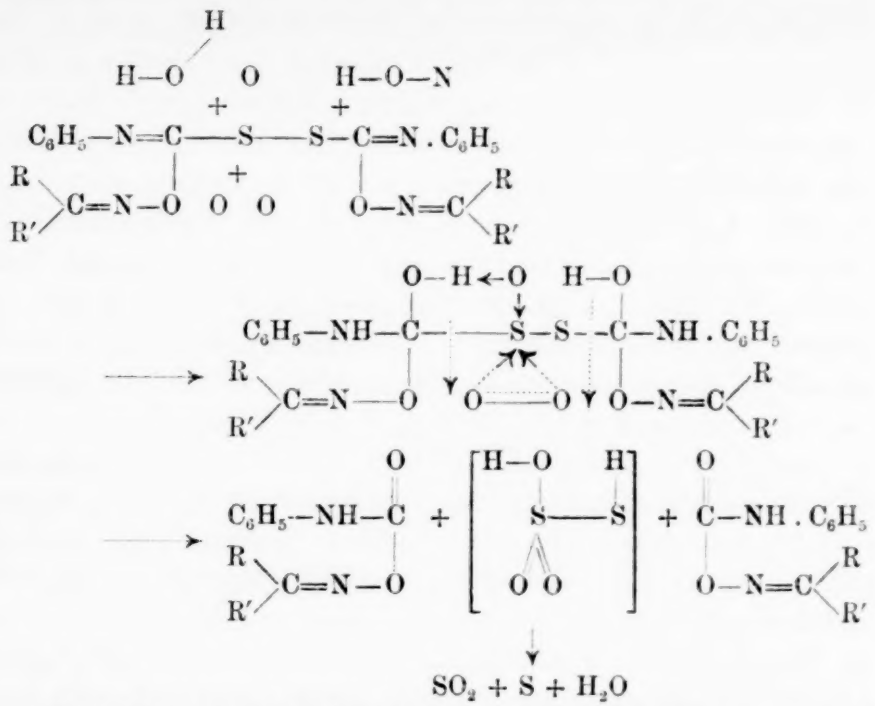


Die Umwandlung dieser nicht isolierbaren Disulfide[2]), die zu den in Wirklichkeit erhaltenen Produkten führt, besteht sehr wahrscheinlich in einer weitergehenden Autoxydation derselben und Spaltung unter Wassereinwirkung nach folgendem Schema:

---

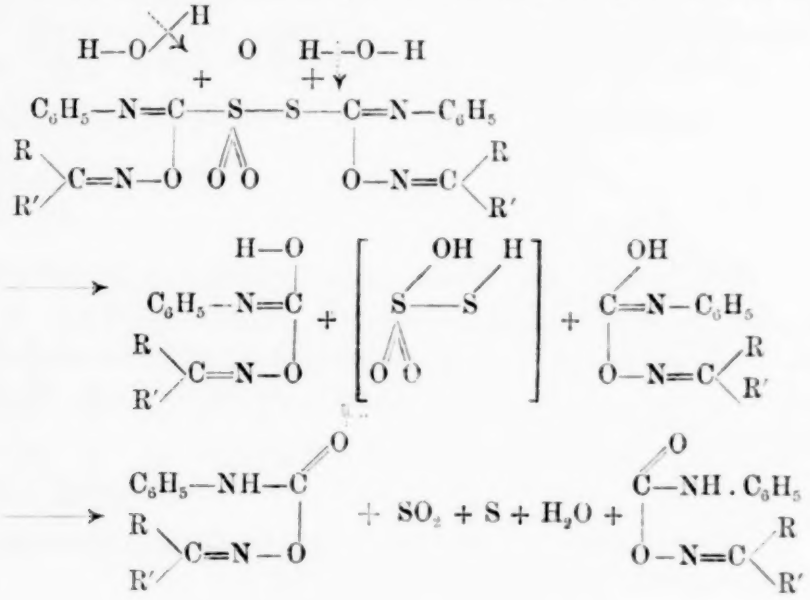
[1]) J. v. Braun, a. a. O.

[2]) Technischer Schwierigkeiten wegen sind die nicht isolierbaren Zwischenprodukte nicht immer eingeklammert.



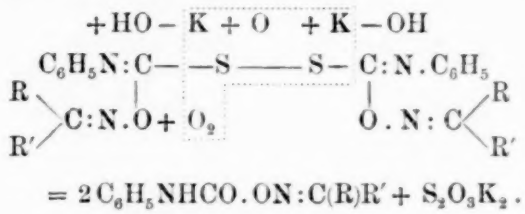
Es bilden sich hierdurch die Carbanilidoketoxime und die Zerfallsprodukte der Thioschwefelsäure[1]), darunter der immer

[1]) Denkbar wäre vielleicht auch, daß die Autoxydation durch die vorübergehende Bildung von disulfoxydartigen Verbindungen (nach Art der Thiosulfonsäureester) vor sich ginge; Verbindungen, die durch gleichzeitige Wasser- und Sauerstoffanlagerung weitere Spaltung erleiden würden:



experimentell nachgewiesene, die Carbanilidoverbindung begleitende Schwefel.[1])

Um die Herkunft des Schwefels als Spaltungsprodukt der intermediär sich bildenden Thioschwefelsäure zu beweisen, haben wir die Reaktion auch in Gegenwart von Kaliumhydroxyd ausgeführt, um die genannte Säure als Salz zu fixieren:



$$= 2\,C_6H_5NHCO.ON{:}C(R)R' + S_2O_3K_2.$$

Das thioschwefelsaure Kalium ist dabei tatsächlich mehrmals im krystallisierten Zustande erhalten worden, ohne daß, wenigstens zu Anfang der Reaktion, eine Abscheidung von Schwefel stattgefunden hätte.[2])

Die Bildung von Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt wurde auch bei anderen Autoxydationsprozessen erwähnt (Berthoud[3]) und Billeter[4]).

Auch Maly[5]) hat bei der Oxydation von Thioharnstoff mit $KMnO_4$ Thioschwefelsäure in Lösung nachgewiesen.

Der Zerfall der intermediären Disulfide durch Anlagerung von drei Sauerstoffatomen an ein Schwefelatom und von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung (=C=N—) ist nicht ohne Analogie, sondern verläuft anderen schon bekannten Vorgängen ähnlich. Sie entspricht besonders der Bildung der Äthylendisulfosäure, die von Andreasch[6]) durch Oxydation von S-Di-

[1]) Die schweflige Säure wurde auch in einigen Versuchen nachgewiesen.

[2]) Nach der Filtration von Thiosulfat (vgl. auch den experimentellen Teil) scheiden sich beim Hinzufügen von Wasser nach einiger Zeit kleine Mengen von Schwefel ab, die von einer langsamen Zersetzung des Thiosulfats herrühren.

[3]) A. a. O.

[4]) A. a. O.

[5]) A. a. O.

[6]) R. Andreasch, Über die Oxydation der aus Thioharnstoff durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen, Monatsh. **4**, 141 (1883).

äthylen-pseudo-Thioharnstoff (aus Äthylenbromid und Thioharnstoff erhalten) dargestellt wurde:

Tatsächlich ist die von Andreasch formulierte Reaktion insofern vollkommen analog dem Zerfall der Disulfide, die durch Autoxydation der intermediären Ketoximthiocarbanilide hervorgehen, als in beiden Verbindungen dieselbe Addition von 3 Sauerstoffatomen an einem S-Atom und von einem Mol. H_2O an die Doppelbindung —N=C< stattfindet.

$$\begin{array}{l} \text{HOH} + 3\text{O} \qquad\qquad\qquad + 3\text{O} + \text{HOH} \\ \text{NH=C–S–CH}_2\text{–CH}_2\text{–S–C=NH} \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \quad\;\; \text{NH}_2 \qquad\qquad\qquad\quad \text{NH}_2 \end{array}$$

$$\text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + \text{HO}_3\text{S.CH}_2\text{.CH}_2\text{.SO}_3\text{H} + \text{NH.CO.NH}_2\,,$$

Der einzige Unterschied, der aber ohne Einfluß bleibt, ist der, daß in der Andreaschschen Verbindung die S-Atome nicht direkt verbunden sind, und daß die Sauerstoffaddition bei beiden Schwefelatomen auftritt.

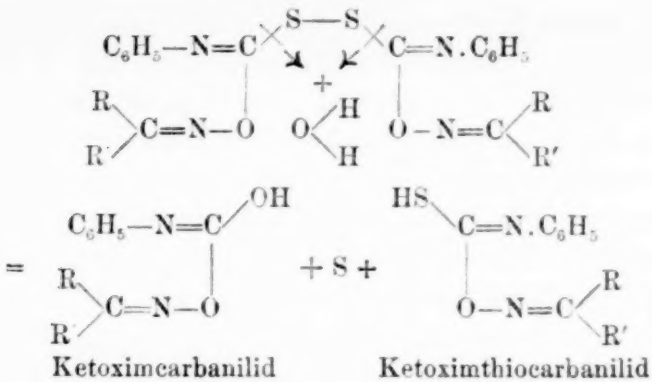
Die bekannte Autoxydation der Metalldisulfide zu Thiosulfaten stellt, was die Anlagerung der Sauerstoffatome anbelangt, ebenfalls einen mit der oben angegebenen Oxydation der aus Ketoximsenföladditionsprodukten entstehenden Disulfide analogen Fall dar:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \text{O}\;\;\text{O} \\ \quad\;\; +\;\; + \\ \text{Na–S}\;\;\text{O} \\ \quad\;\; | \\ \text{Na–S} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \text{O} \\ \qquad\qquad\quad // \\ \text{Na–O–S=O} \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad \text{Na–S} \end{array} \quad \text{[Natriumthiosulfat]}$$

Neben der oben angeführten Auffassung über die weitere Umwandlung der durch Autoxydation aus Thiocarbanilidoketoximen sich bildenden Disulfide wäre vielleicht, in Anlehnung an die früher erwähnten Ansichten von E. Fromm und R. Heyder über die von Maly[1]) ausgeführten Oxydation von Thioharnstoff zu Harnstoff in neutraler Lösung ($KMnO_4$), auch ein ähnlicher Reaktionsverlauf in Betracht zu ziehen.

In diesem Sinne würden die unbeständigen Carbanilidooximdisulfide bloß einer Hydrolyse unterliegen, etwa folgendem Schema gemäß:

[1]) A. a. O.



Ketoximcarbanilid Ketoximthiocarbanilid

Wie im Falle der Auffassung Fromms und Heyders über die Oxydation von Thioharnstoff, würde auch hier das neben Carbanilidooxim gleichzeitig sich bildende Thiocarbanilidooxim wieder oxydiert und das Oxydationsprodukt dann derselben Spaltung unterliegen.

Indessen würde eine solche Auffassung für die weitere Umwandlung der sich in unseren Versuchen zuerst bildenden unbeständigen Ketoximcarbanilidodisulfide, den experimentell beobachteten Tatsachen sowie den früher erwähnten Analogien, nicht voll entsprechen.

In erster Linie ist hervorzuheben, daß die Einwirkung der Senföle auf Ketoxime immer mit vorübergehender Bildung von Thioschwefelsäure vor sich geht. Infolge der Selbstzersetzung der letzteren in neutralem oder saurem Medium tritt eben die beobachtete Schwefelausscheidung ein. Diese intermediäre Entstehung der Thioschwefelsäure läßt sich mit der Auffassung von Fromm und Heider nicht vereinbaren.

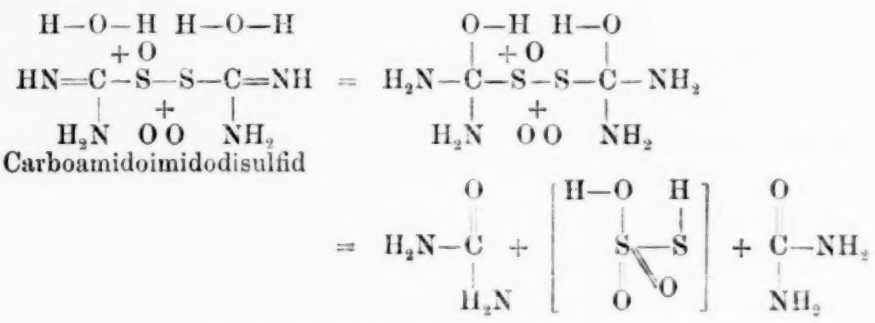
Die Bildung der Thioschwefelsäure wurde sicher nachgewiesen, indem bei der Einwirkung im alkalischen Medium diese unbeständige Säure als Alkalisalz, ja wie erwähnt, sogar in krystallinischem Zustande als Kaliumthiosulfat isoliert werden konnte.

Deswegen trat bei der Einwirkung der Senföle auf Oxime in alkalischem Medium auch keine Schwefelausscheidung ein, Beweis dafür, daß sie in der Selbstzersetzung der sich intermediär bildenden Thioschwefelsäure seinen Ursprung hat.

Es ist außerdem zu erwähnen, daß sogar Maly bei seinen Versuchen der Thioharnstoffoxydation mit $KMnO_4$, in der vom Braunsteinschlamme abfiltrierten Flüssigkeit, neben einer

größeren Menge K_2SO_4, auch thioschwefelsaures Kalium nachgewiesen hat.[1]) Außerdem ist eine der von Fromm und Heyder angewandte ähnliche Auffassung, für die weitere Umwandlung der bei Senföleinwirkung auf Ketoxime sich bildenden unbeständigen Disulfide weniger vorteilhaft, weil der von uns angenommene Reaktionsverlauf (weitere Autoxydation unter gleichzeitiger Wassereinwirkung) die Umwandlung dieser Disulfide in demselben einheitlichen Lichte mit anderen schon erwähnten Oxydationsvorgängen von Disulfiden sowie der Entstehung früher zitierten Verbindung von Andreasch zu betrachten erlaubt.

Auch bei der Thioharnstoffoxydation durch Permanganat könnte eine weitere Umwandlung des indermediären Disulfids in der gleichen Weise (Oxydation unter Wassermitwirkung) zu betrachten sein:



Carboamidoimidodisulfid

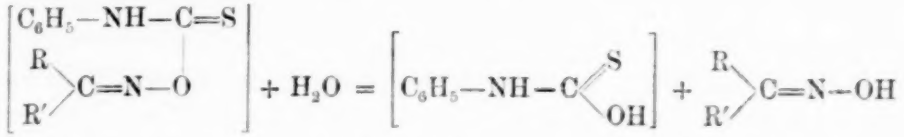
b) Reaktion in der Wärme

Ketoxime und Senföle reagieren im allgemeinen heftig miteinander, wenn sie direkt oder in Lösung (Benzol, Toluol) erwärmt werden. Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich teilweise von denen, die in der Kälte erhalten wurden.

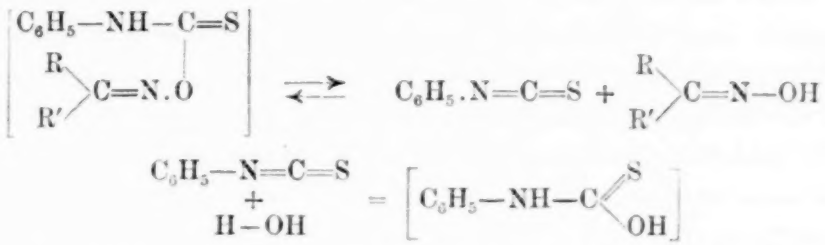
Abgesehen von der auch hier eintretenden Ausscheidung von Schwefel, die dieselbe Herkunft hat, bilden sich die Ketoxim–Carbanilidoverbindungen nicht immer. Dagegen tritt Kohlenoxysulfid auf, ferner Thiocarbanilid; in einigen Fällen sogar Carbanilid.

[1]) Daß bei der Autoxydation der intermediären Ketoximthiocarbanilide sich keine H_2SO_4 (wenigstens in beträchtlicher Menge) und sogar in alkalischem Medium kein Sulfat bildet, erklärt sich wohl durch die viel weniger energische Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs, im Vergleich zum Kaliumpermanganat, das bekanntlich Kaliumthiosulfat zu Kaliumsulfat oxydiert.

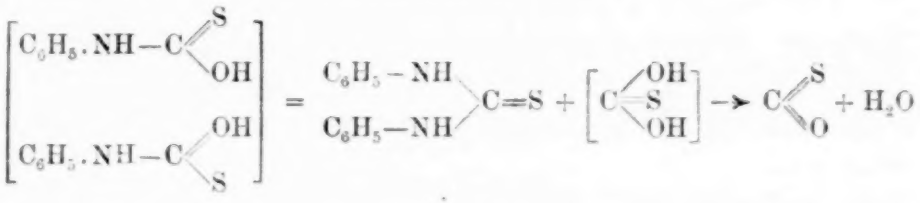
Die Bildung von Kohlenoxysulfid und Thiocarbanilid bei Ketoximen in der Wärme ist entweder die Folge einer Hydrolyse, welche die Additionsprodukte teilweise erleiden und die zu Ketoxim und Thiocarbaminsäure führt:



oder die Folge einer in der Wärme eingetretenen Dissoziation:



In beiden Fällen würden sich aus der unbeständigen Phenylthiocarbaminsäure als Zerfallsprodukte die experimentell erhaltenen COS und Thiocarbanilid bilden.



Die Entstehung der Phenylthiocarbaminsäure bzw. ihrer Spaltungsprodukte tritt bei Aldoximen, dieser letzten Gleichung nach, schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt durch Selbstzersetzung der Senfölaldoximadditionsprodukte (Thiocarbanilidoaldoximen) ein (vgl. unten S. 260, 262).

Die Autoxydationsprodukte (Carbanilidoketoxime), die bei gewöhnlicher Temperatur immer auftreten, sind auch bei der Einwirkung in der Wärme, obschon nicht immer, doch mehrmals in kleineren Mengen isoliert worden.

An Stelle oder neben Carbanilidoketoximen wurde manchmal beim Erhitzen als deren Zersetzungsprodukt Carbanilid erhalten, dessen Bildung ebenso wie oben für Thiocarbanilid angegeben, stattfindet.

II. Die Einwirkung der Senföle auf Aldoxime

Bei der Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime bilden sich unter Schwefelausscheidung — auf die wir später zurückkommen werden — bei gewöhnlicher Temperatur, mit oder ohne Verdünnungsmittel: Kohlenoxysulfid, Diarylthioharnstoffe und das dem Oxim entsprechende Nitril. Nur in bestimmten, wohl definierten Fällen unterscheiden sich die Reaktionsprodukte teilweise von den soeben genannten.[1])

Die obenerwähnten Substanzen sind den Zerfallsprodukten der von H. Goldschmidt[2]) aus Isocyanaten und Aldoximen erhaltenen Carbanilidooximen, völlig analog.

Dieser Forscher hat bekanntlich gezeigt, daß sich die Carbanilidoaldoxime beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Diarylharnstoff, Kohlensäure und das entsprechende Nitril zerlegen.

So folgt z. B. die Zersetzung des Carbanilido-α-benzaldoxims folgendermaßen:

$$2C_6H_5CH{:}NO.CO.NH.C_6H_5 = CO_2 + CO(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.CN + H_2O$$

Die von uns erhaltenen Reaktionsprodukte, abgesehen von Schwefel, rühren zweifellos von der analogen Zersetzung der entsprechenden Thiocarbanilidoxime her, die für sich — im Gegensatz zu den Sauerstoffverbindungen — nicht existenzfähig sind:

$$2C_6H_5.CH{:}N.O.CS.NH.C_6H_5 = COS + CS(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.CN + H_2O$$

Selbst die Carbanilidoaldoxime Goldschmidts sind nicht alle ganz beständig. So sind im allgemeinen die Carbanilidosynaldoximen, wie Goldschmidt[3]) angibt, weniger beständig als die der Antialdoxime. Sie haben alle das charakteristische Merkmal, unter Aufschäumen (CO_2-Entwicklung) zu schmelzen.

So zeigte H. Goldschmidt z. B., daß sich das Carbanilidoanissynaldoxim durch ganz besondere Zersetzlichkeit auszeichnet. Überläßt man den Körper sich selbst, so erleidet

---

[1]) Bildung von Carbanilidooxim nur bei einigen α-Aldoximen in alkalischem Medium und bei einigen von Carbanilid beim Erhitzen.

[2]) Ber. **22**, 3101 (1889).

[3]) Ber. **23**, 2165, 2166 (1890).

er spontan eine Zersetzung unter Bildung von Anissäurenitril und Diphenylharnstoff.

Ebenso wie die analogen Derivate der aromatischen Synaldoxime läßt sich das Carbanilidofurfursynaldoxim[1]) nicht aufbewahren. Schon nach kurzer Zeit zerfällt es in Diphenylharnstoff und Furfuronitril.

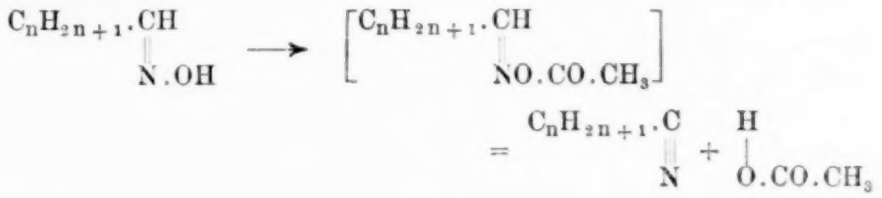
Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Oenantaldoxim, erhielt Goldschmidt[2]) nur ein farbloses dickes Öl, das nach einiger Zeit unter spontaner Zersetzung Diphenylharnstoff und Nitril bildete.

Mit aliphatischen Aldoximen (Propionaldoxim und Valeraldoxim) wurden als Reaktionsprodukte mit Phenylcyanat, zähe, nicht zu reinigende Flüssigkeiten erhalten, die nach wochenlangem Stehen Krystalle von Diphenylharnstoff absetzten.[3])

Außer den Carbanilidosynaldoximen, findet man bei den Acetylderivaten von Synaldoximen der Fettreihe einen allgemeinen Fall, der ebenfalls in bezug auf die geringe Beständigkeit, Ähnlichkeit mit unseren Senfölaldoxim-Additionsprodukten zeigt.

Schon Hantzsch[4]) hat gezeigt, daß die Acetylderivate der Synaldoxime viel weniger beständig sind als die der Antialdoxime. (Unterschied, auf den sich die bekannte schöne Hantzschsche Konfigurationsbestimmungsmethode der Aldoxime gründet.)

Während jedoch die Acetylderivate der aromatischen Synaldoxime, obgleich wenig beständig, doch isoliert werden können, zersetzten sich die Acetyl-„syn"-Aldoxime der Fettreihe sofort, selbst bei 0°, spontan in Essigsäure und Nitrile (Dollfuss[5]).



[1]) Ber. **25**, 2579 (1892).
[2]) Ber. **25**, 2596 (1892).
[3]) H. Goldschmidt, Ber. **22**, 3105 (1889).
[4]) Ber. **24**, 20 (1891).
[5]) Ber. **25**, 1910 (1892).

Ein anderer Fall, welcher sich dem der Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime zur Seite stellen läßt, ist die Einwirkung von Thionylchlorid auf Aldoxime.[1])

Bekanntlich bilden sich hierbei Nitril, SO_2, HCl, also Substanzen, die sicher Zersetzungsprodukte der nicht existenzfähigen, zuerst gebildeten Additionsprodukte sind.

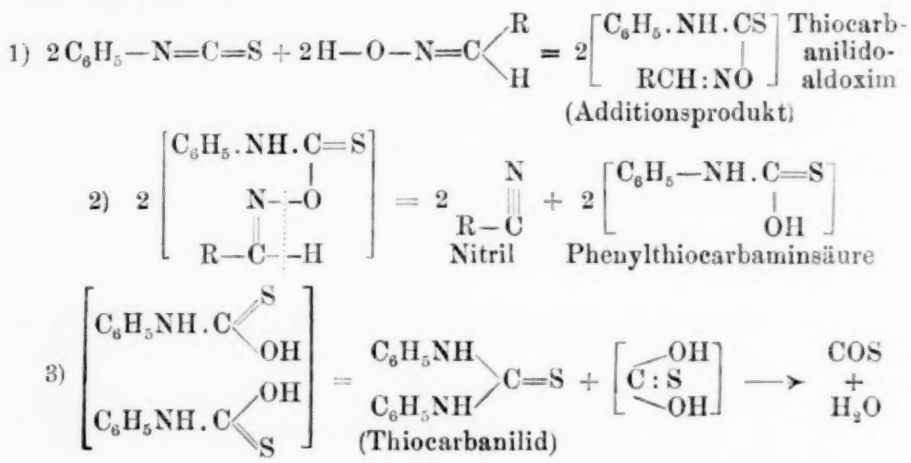
Was die Selbstzersetzung der nicht isolierbaren Thiocarbanilidoaldoxime betrifft, so könnte dieselbe, wie oben angeführt, durch die Gleichung wiedergegeben werden:

$$2\,RCH.NOC(S)NHC_6H_5 = COS + H_2O + 2\,RCN + CS(NHC_6H_5)_2$$

die mit der von Goldschmidt für die Carbanilidoxime benutzten ganz übereinstimmt (a. a. O.).

Diese Gleichung stellt wahrscheinlich aber nur das Endresultat der Reaktion dar.

Man könnte wohl annehmen, daß die Einwirkung im Sinne folgender Phasen verläuft:



In der ersten Phase bildet sich das Additionsprodukt (Thiocarbanilidoaldoxim), das in einer zweiten eine Zerlegung in Nitril[2]) und unbeständigen Phenylthiocarbaminsäure erleidet,

---

[1]) C. Moureu, Bull. soc. chim. [3] **11**, 1067 (1894); vgl. auch Pawlewski, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 837.

[2]) Nur in einem von uns untersuchten Falle — bei aromatischen orthosubstituierten Aldoximen nämlich Salicylaldoxim — würde vielleicht die Nitrilbildung aus dem direkten Senföladditionsprodukt auch auf andere Weise stattfinden können, nämlich nach einer vorübergehenden Bildung eines nicht beständigen cyclischen Isomeren des Nitrils (Indoxazen oder Benzisoxazol) (vgl. den experimentellen Teil).

die ihrerseits weiter in Kohlenoxysulfid und Thiocarbanilid zerfällt (3. Phase).

Bei der hier erforschten Einwirkung der Senföle auf Aldoxime hat die Erfahrung gezeigt, daß im Gegensatz zu der Isocyanateinwirkung, zwischen „syn"- und „anti"-Aldoximen im allgemeinen kein Unterschied zu finden ist, weil die Additionsprodukte beider Stereoisomeren gleichwenig isolierbar sind.

Tatsächlich haben sowohl die anti-, wie die syn-Aldoxime bei der Einwirkung von Senfölen dieselben Zersetzungsprodukte geliefert. Nur bei gewissen Aldoximen, wie Benzaldoxim, Furfuraldoxim und nur in alkalischem Medium zeigt sich ein Unterschied, indem nur die „anti"-Isomeren teilweise in Carbanilidoderivate übergehen. (Vgl. auch S. 269—270.)

Indem nur aus „syn-Aldoximen" direkt Nitrile entstehen können, muß also bei den Additionsprodukten der anti-Aldoxime die Selbstzersetzung unter Umlagerung stattfinden. Eine solche Umlagerung von „anti"- in die „syn"-Form tritt bekanntlich oft auch bei Carbanilidooximen von Goldschmidt ein.

So geben die beiden stereoisomeren Furfuraldoxime („anti" und „syn") bei der Reaktion mit ortho- und para-Tolylisocyanat die gleiche Carbanilidoverbindung, nämlich ortho- und para-Carbotoluidofurfursynaldoxim (Goldschmidt und Zanoli.[1])

Auch anti-Thiophenaldoxim gibt mit o-Tolylisocyanat eine Carbanilidoverbindung, die die syn-Konfiguration besitzt (Goldschmidt, a. a. O.).

Ebenso hat Oscar L. Brady[2]) bewiesen, daß para-Dimethylaminobenzaldoxim, das die „anti"-Konfiguration besitzt, sich mit Phenylisocyanat zu einem „syn"-Carbanilidoderivat umlagert.

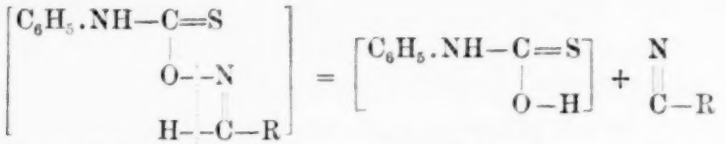
Die Selbstzersetzung der nicht isolierbaren Thiocarbanilidoaldoxime, welche, wie gezeigt, der der Carbanilidoaldoxime analog verläuft, ist, wie schon erwähnt, eine mit der Zersetzung der Acetyl–Synaldoximderivate[3]) und der wahrscheinlich sich

[1]) Ber. **25**, 2575 (1892).

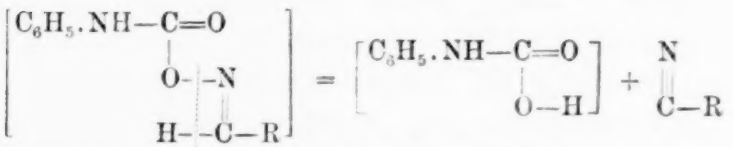
[2]) Die Isomerie des p-Dimethylaminobenzaldoxims, Chem. Zentralbl. **1915**, I, 365.

[3]) A. Hantzsch, Ber. **24**, 20 (1891); Dollfuss, Ber. **25**, 1910 (1892).

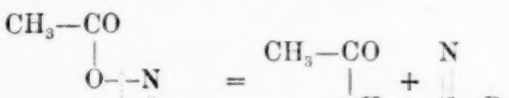
intermediär bildenden Thionylderivate parallel verlaufende Erscheinung:



Thiocarbanilidoaldoxim Phenylthiocarbaminsäure



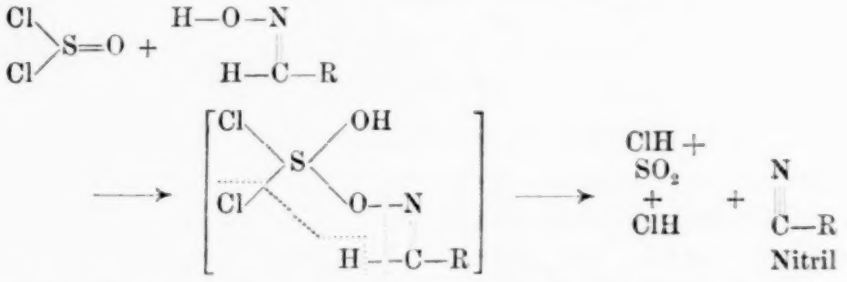
Carbanilidoaldoxim Phenylcarbaminsäure Nitril



Essigsäure Nitril

Während aber die Essigsäure eine beständige Verbindung darstellt, sind die Phenylthiocarbaminsäure sowie die Phenylcarbaminsäure als solche nicht existenzfähige Verbindungen und erleiden spontane Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxysulfid (bzw. CO_2), Thiocarbanilid (bzw. Carbanilid) und Wasser (3. Phase, S. 262).

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Aldoxime ist sehr wahrscheinlich in analoger Weise aufzufassen.



Nitril

In diesem Falle sind, gerade wie bei unseren Thiocarbanilidoaldoximen, die intermediären Additionsprodukte nicht faßbar; auf ihre Bildung ist nur aus den Zerfallsprodukten zu schließen.

* * *

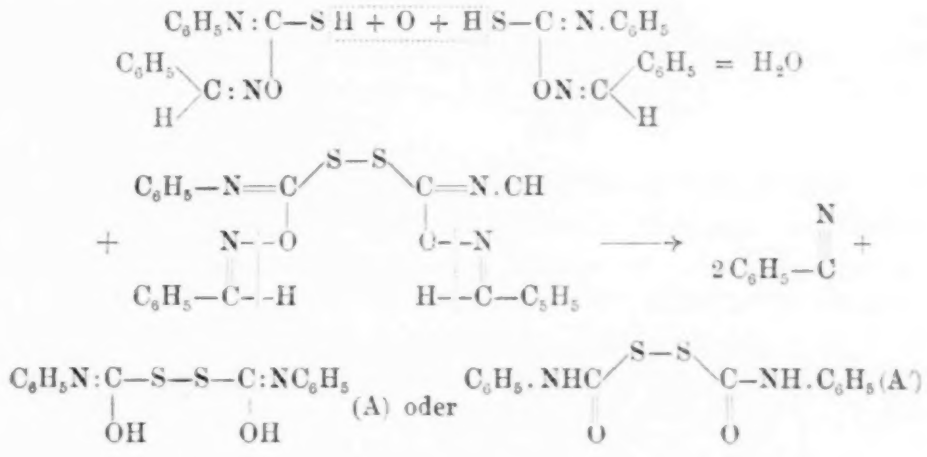
Bei der Einwirkung der Senföle auf Aldoxime tritt, wie anfangs erwähnt, regelmäßig eine Schwefelausscheidung ein.

Diese Schwefelbildung, die auch immer bei der Einwirkung auf Ketoxime stattfindet, ist, wie dort angezeigt, stets mit der Bildung des entsprechenden Carbanilidooxims (Autoxydation) verbunden.

Auch bei den Aldoximen muß die Schwefelausscheidung wohl die Folge eines Autoxydationsprozesses sein.

Da aber bei Aldoximen die Bildung des Carbanilidooxims im allgemeinen nicht eintritt, sondern nur bei einigen Aldoximen und auch nur in alkalischem Medium, so ist anzunehmen, daß der Verlauf der Autoxydation bei Aldoximen nicht ganz der gleiche sein kann, wie bei Ketoximen.

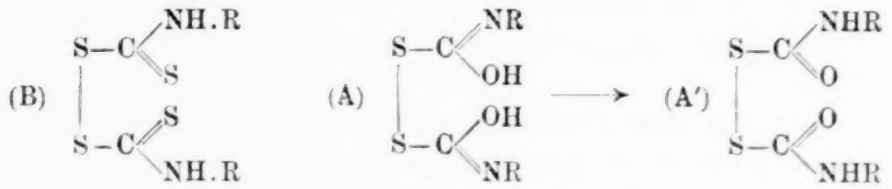
Sehr wahrscheinlich tritt auch bei den Aldoximen teilweise eine Autoxydation der Additionsprodukte ein. Die dadurch, wie bei Ketoximen sich bildenden intermediären Disulfide würden dann aber, anstatt weiterer Autoxydation, nach folgendem Schema Zersetzung erleiden:



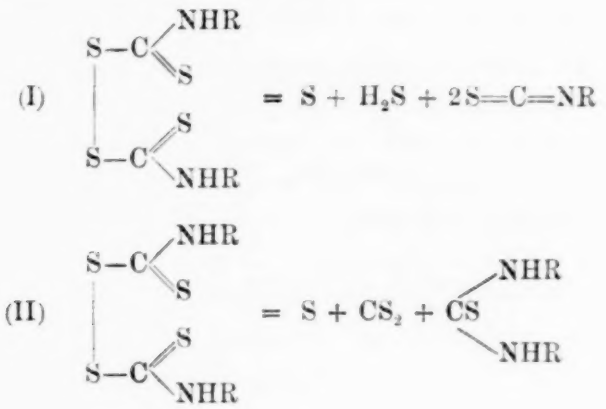
Es würden also neben Nitril ein Disulfid vom Typus A bzw. A′ entstehen.

Somit hat das durch die Aldoximeinwirkung gebildete Nitril eine doppelte Herkunft, hauptsächlich stammt es aus der direkten Zersetzung von Thiocarbanilidooxim, daneben rührt es von den Zerfallsprodukten der durch Autoxydation aus einem geringeren Teil der genannten Thiocarbanilidooxim entstandenen Disulfide her.

Das Disulfid (A) bzw. seine tautomere Form (A′) hat eine den zitierten, von J. v. Braun[1]) studierten substituierten Thiuramdisulfiden (B) analoge Struktur:



Diese Thiuramdisulfide zersetzten sich, wie v. Braun[2]) zeigte, unter Ausscheidung von Schwefel, nach zwei verschiedenen Richtungen (I) und II):



Würde man auch für die Sauerstoff anstatt Schwefel enthaltenden analogen Disulfide A bzw. A′ ein ähnliches Verhalten annehmen, so würden dieselben eine spontane ähnliche Zersetzung erleiden.

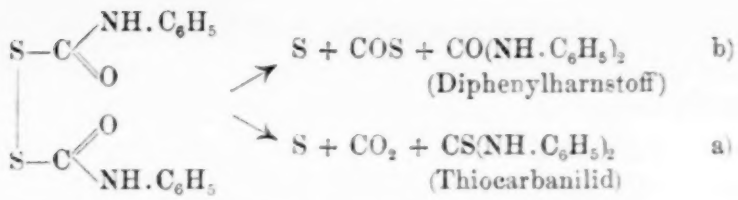
In Anbetracht der experimentell isolierten Produkte sollte die Zersetzung der Disulfide (A′) bzw. (A) ausschließlich nach Typus II vor sich gegangen sein.

Während aber bei der v. Braunschen Zersetzung (II) nur eine Möglichkeit vorhanden ist, könnte infolge der Gegenwart von Sauerstoff anstatt Schwefel, die Zersetzung (II) der Disulfide (A) nach zwei Richtungen hin verlaufen; welche nämlich zu Thiocarbanilid und CO_2 oder zu Diphenylharnstoff und COS hinführen:

---

[1]) Ber. **35**, 817 (1912).

[2]) A. a. O.



Infolge dieser beiden Zerfallsmöglichkeiten, der intermediär angenommenen Disulfide (A bzw. A'), tritt die tatsächlich beobachtete Schwefelausscheidung auf.

Was die anderen Zerfallsprodukte anbetrifft, nämlich Kohlenoxysulfid und Thiocarbanilid, so fallen sie mit den Substanzen zusammen, die schon von der direkten Zersetzung der Thiocarbanilidoxime herrühren. Dieselben können also bei der Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime auch wie die Nitrile (S. 265) eine doppelte Herkunft haben. Wie aber in nachfolgendem gezeigt werden wird, tatsächlich nur das Thiocarbanilid, bildet sich teilweise auch auf Grund obiger Zerzetzungsgleichung (a).

Das Carbanilid, das nach der zweiten oben angegebenen Möglichkeit (b) entsteht, ist zwar kein konstantes Reaktionsprodukt, aber es ist doch einigemal isoliert worden, z. B. beim Erhitzen der Benzaldoxime (α und β) mit Phenylsenföl und auch bei der Reaktion desselben Senföls mit α-Furfuraldoxim (in der Kälte).

Wenn das CO_2 (a) auch nicht direkt nachgewiesen wurde, so ist es doch wahrscheinlich, daß es wenigstens in kleinen Mengen entsteht.

Man könnte vielleicht zu der Ansicht neigen, daß die eben angezeigten Reaktionen, die uns über die Schwefelausscheidung Rechenschaft geben, eventuell allein den ganzen Mechanismus der Senföleinwirkung auf Aldoxime zusammenfassen könnte, indem dieselben neben Schwefel auch die Bildung von Diarylthioharnstoffen COS und Nitrilen erklären könnten.

Trotzdem dürfte das nicht der Fall sein. Von den beiden Zersetzungsgleichungen (a) und (b), auf Grund deren die Schwefelausscheidung eintritt, kann bloß (a) allgemein in Betracht kommen, weil nach der Zersetzungsgleichung (b) neben Schwefel auch Carbanilid entstehen müßte.

Nun ist dasselbe, wie angeführt, kein konstantes Reaktionsprodukt, sondern bildet sich nur ausnahmsweise. Somit

hat auch die Zersetzungsgleichung (b) nur ausnahmsweise Geltung.

Infolgedessen kann das Kohlenoxysulfid, das nach derselben Zersetzungsgleichung (b) entstehen müßte, ebensowenig allgemein von den zur Schwefelausscheidung führenden Zersetzungen stammen.

Das Thiocarbanilid jedoch kann tatsächlich auch seine Bildung teilweise diesen Zersetzungen verdanken, indem es gleichzeitig mit dem Schwefel auf Grund Gleichung (a) entsteht.

Von den eben erwähnten regelmäßigen Einwirkungsprodukten der Senföle auf Aldoxime sind die Diarylthioharnstoffe und Kohlenoxysulfid leicht faßbar. Sie sind aber nur für die Einwirkung auf Aldoxime im Gegensatz zu dem Verhalten der Ketoxime bei gewöhnlicher Temperatur charakteristisch. Man könnte daher ihre Bildung praktisch zur Unterscheidung der Aldoxime von den Ketoximen verwenden. Besonders könnte man dazu den Nachweis des sich stets bei Aldoximen schon bei gewöhnlicher Temperatur bildenden Kohlenoxysulfids benutzen.

Zu diesem Zwecke müßte man Phenylsenföl auf das vermutete Aldoxim in einem mit Stopfen und Entwicklungsrohr versehenen Probierglas sich selbst überlassen. Die Reaktion muß bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, da beim Erwärmen auch die Ketoxime Kohlenoxysulfid entwickeln. Das Ende des Entwicklungsrohres würde in ein zweites, mit alkoholischem Silbernitrat und einigen Tropfen Anilin versehenes Probierglas tauchen.[1])

Ein schwarzer Silbersulfidniederschlag würde die Bildung des COS[2]), demnach die Gegenwart von Aldoximen erkennen lassen.[3])

$$COS + H_2O = \left(C\begin{matrix}\diagup OH \\ = O \\ \diagdown SH\end{matrix}\right) = CO_2 + H_2S$$

$$2\,AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\,HNO_3.$$

---

[1]) Vorläufig würde man sich in einer speziellen Probe von der Abwesenheit von H_2S (Bleiacetpapier) überzeugen.

[2]) B. Rassow u. K. Hoffmann, dies. Journ. [2] **104**, 207 (1922).

[3]) Kohlenoxysulfid entsteht wohl auch bei anderen Reaktionen der Senföle, z. B. bei der Einwirkung auf Säuren oder Säureanhydriden (die auf Anilide bzw. Imide führen). Die Bildung tritt aber nur beim Erwärmen und nicht bei gewöhlicher Temperatur ein.

Diese Reaktion würde vielleicht zur Charakterisierung der Aldoxime neben derjenigen von Bamberger[1]) (Überführung in Hydroxamsäure durch Oxydation mit Sulfomonopersäure) zu benutzen sein.

Während dieses Verhalten der Senföle gegenüber Aldoximen für die letzteren charakteristisch ist, haben wir gegen Schluß dieser Arbeit auch eine interessante Reaktionsfolge auffinden können, die zur Charakterisierung der Ketoxime gegenüber Aldoxime geeignet ist.

Über die letztere Reaktion wird in der nächstfolgenden Mitteilung näher berichtet.

Da die bei Ketoximen gemachte Erfahrung gezeigt hat, daß die unter Autoxydation sich bildenden Carbanilidooxime in alkalischem Medium leichter und in größerem Maßstabe entstehen, war es angezeigt, auch bei der Einwirkung auf Aldoxime Versuche in alkalischem Medium anzustellen.

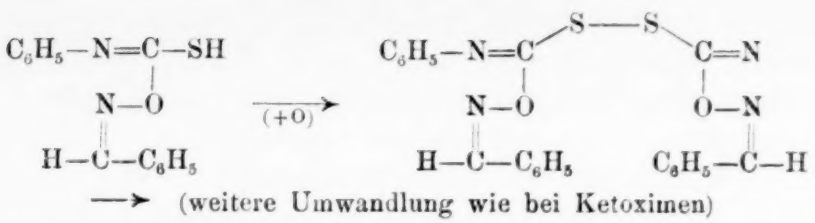
Unter diesen Bedingungen erhielt man aber nicht aus allen Aldoximen, sondern nur aus einigen α-(anti)Aldoximen ausnahmsweise die entsprechenden Carbanilidoaldoxime. Gewöhnlich entstehen sie nicht. Nur bei α-Benzaldoxim und α-Furfuraldoxim haben wir die entsprechenden Carbanilido-α-Aldoxime erhalten, während andere „anti"-Aldoxime, wie α-Anisaldoxim und Salicylaldoxim, keine Carbanilidoaldoxime, sondern nur nach dem allgemeinen Verlauf die bekannten Zerfallsprodukte COS, Nitril und Thiocarbanilid ergeben haben.

Aus Synaldoximen wurden auch in alkalischem Medium immer nur die eben angeführten Zerfallsprodukte, aber nie die entsprechenden Carbanilidoaldoxime gewonnen.

Die Bildung von Carbanilidooximen im Falle des α-Benzaldoxims und α-Furfuraldoxims ist wohl der Tatsache zu verdanken, daß, wie bei Ketoximen die direkten Senföladditionsprodukte (Thiocarbanilidoaldoxime) als solche (α-Antikonfiguration) größtenteils auch hier Autoxydation erleiden:

---

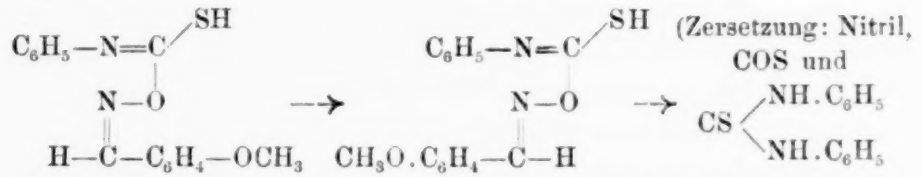
[1]) Ber. **33**, 1781 (1900); Bamberger u. Scheutz, Ber. **34**, 2029 1901).



Zum Unterschiede von Ketoximen findet aber diese Autoxydation nur unter dem begünstigenden Einflusse des alkalischen Mediums und nur bei einigen α-Konfigurationen statt.

Neben dieser Autoxydation erleidet die anti-Konfiguration in geringerem Maße auch eine Isomerisierung in die Synkonfiguration, in welcher Form sie sich sofort zu COS, Thiocarbanilid und Nitril zersetzen.

Daß bei anderen α-Aldoximen, wie α-Anisaldoxim und Salicylaldoxim keine Carbanilidoaldoxime isoliert wurden, hat sehr wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die Isomerisierungsneigung der direkten Senföladditionsprodukte dieser anderen Antialdoximen in die syn-Konfiguration eine viel größere ist und in dieser Konfiguration erleiden sie, wie früher angezeigt, sofort Selbstzersetzung in COS, Nitril und Thiocarbanilid, z. B.:



Diese große Neigung zur Selbstzersetzung der Senföl-syn-Aldoximadditionsprodukte ist wohl die Ursache, daß sie auch im alkalischen Medium keine Autoxydation erleiden.

Demnach sind alle syn-Aldoxime im neutralen und auch im alkalischen Medium, sowie diejenigen anti-Aldoximen, die sich sehr leicht isomerisieren, unter der Einwirkung der Senföle im Gegensatz zu Ketoximen ganz allgemein durch die Selbstzersetzung, aber keine Autoxydation charakterisiert.

Zusammenfassend kann man aus vorliegenden Untersuchungen entnehmen, daß bei der Einwirkung von Senfölen die Aldoxime und Ketoxime einen beträchtlichen Unterschied aufweisen (vgl. Tab. A).

Bei Ketoximen erleiden die direkten Additionsprodukte (I) (in tautomerer Thiolform II) sofort Autoxydation unter Bildung von als solche nicht existenzfähigen Disulfiden (III), die durch weitere Autoxydation unter Wasseranlagerung, Spaltung (IV) in schwefelfreie Goldschmidtsche Carbanilidoketoxime und unbeständige Thioschwefelsäure (V) erleiden; als Spaltungsprodukt der letzteren tritt Schwefel (neben SO_2 und H_2O) auf.

Beim Erwärmen erleiden die erwähnten Additionsprodukte neben dieser Umwandlung, hauptsächlich Dissoziation (bzw. Hydrolyse) unter Bildung von Oximen und Spaltungsprodukten der nicht existenzfähigen freien Arylthiocarbaminsäuren (VI bis VII) (COS und Diarylthioharnstoffe).

Dagegen erleiden bei der Einwirkung der Senföle auf Aldoxime die entsprechenden direkten unbeständigen Additionsprodukte (Iα, Iβ, Tab. B, Thiocarbanilido-Aldoxime), hauptsächlich eine sofortige Selbstzersetzung, welche zu Nitrilen (II) und Spaltungsprodukten der nicht existenzfähigen Arylthiocarbaminsäuren (III) (Diarylthioharnstoffe und Kohlenoxysulfid neben H_2O) führt (IV).

In geringerem Maße unterliegen die erwähnten Senföl-aldoxim-Additionsprodukte (in ihrer tautomer-mercaptanartigen Form V) wie bei Ketoximen einer Autoxydation zu unbeständigen Disulfiden (VI).

Dieselben erleiden aber, zum Unterschiede der aus Ketoximen entstehenden, keine weitere Autoxydation, sondern zersetzen sich sofort unter Nitrilabspaltung in Disulfide, ähnlich dem substituierten Thiuramtypus (VII). Durch deren Selbstzersetzung endlich entstehen nach Art der v. Braunschen Zersetzung Schwefel und Thiocarbanilid (neben CO_2) oder in einigen Fällen Schwefel neben Carbanilid und Kohlenoxysulfid (Tab. B, V—IX).

Im alkalischen Medium endlich tritt nur bei einigen anti-Aldoximen, hauptsächlich eine der für Ketoxime charakteristische Autoxydation ein, welche zu Carbanilido-Aldoximen führt Tab. B, X und XI).

In geringerem Maße erleiden sie gleichzeitig auch die typische Zersetzung der Thiocarbanilidoaldoxime, die zu Nitril, Thiocarbanilid und Kohlenoxysulfid führt (Tab. B, Iα—Iβ—IV).

Tabelle A. Senföle und Ketoxime

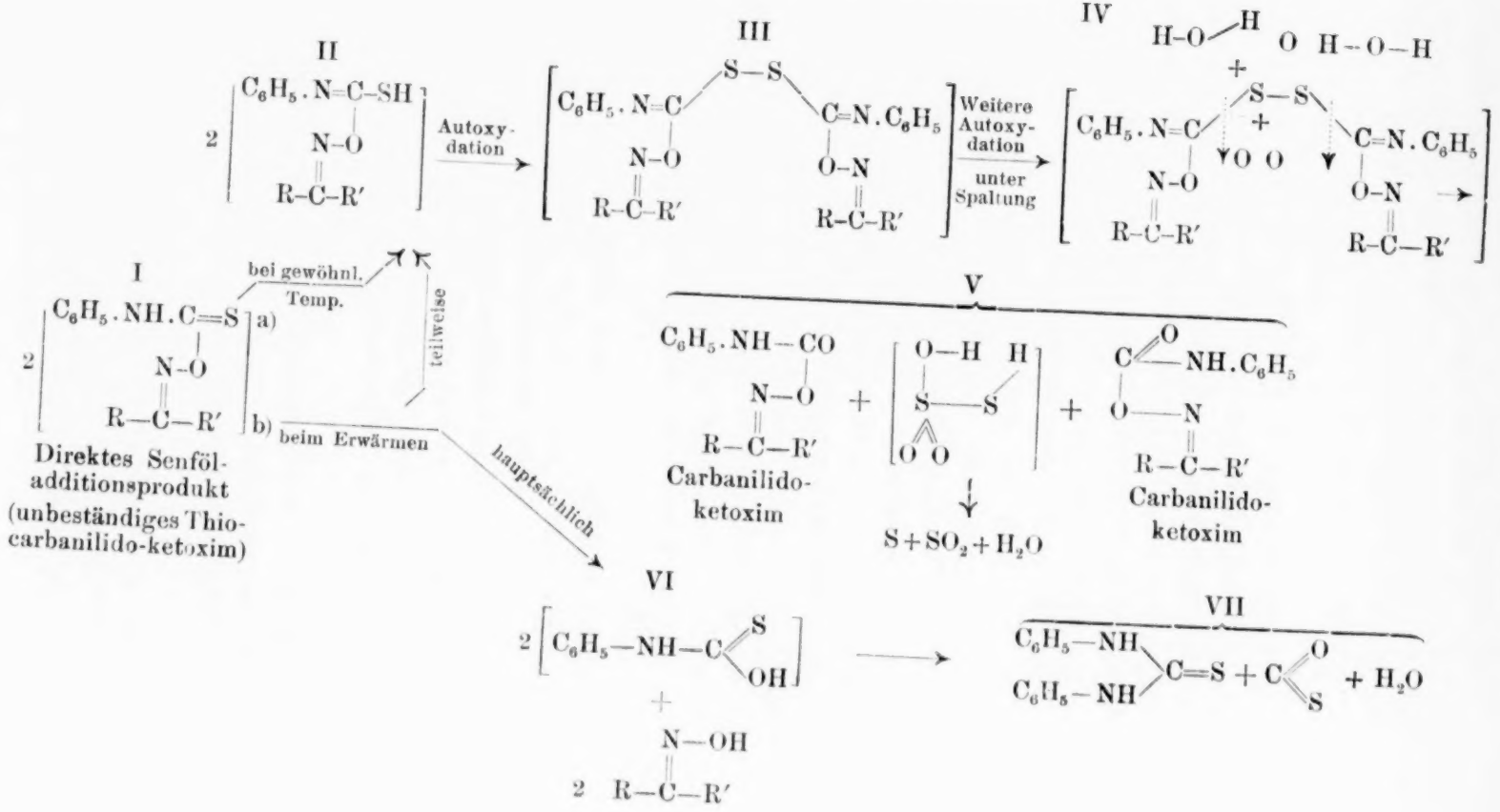
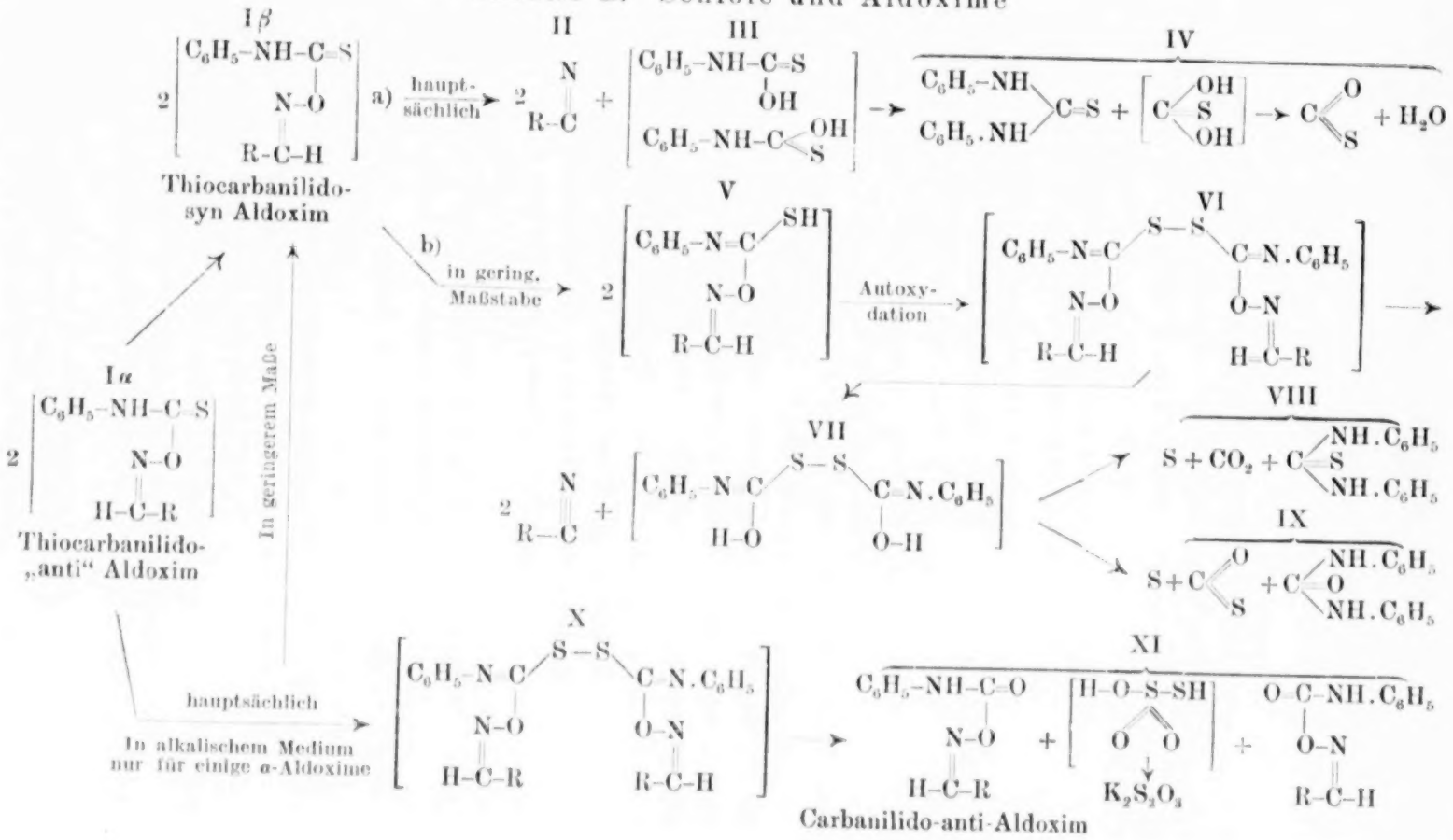


Tabelle B. Senföle und Aldoxime



Experimenteller Teil

I. Die Einwirkung von Senfölen auf Aldoxime

1. Phenylsenföl und die beiden Benzaldoxime

Das Phenylsenföl wurde nach den Angaben von Gattermann[1]) dargestellt. Um das Präparat völlig säurefrei zu erhalten, wurde es mit Sodalösung behandelt, über Chlorcalcium getrocknet und unter gewöhnlichem Druck bei 220—222° rektifiziert.

Die isomeren Benzaldoxime (α und β) wurden nach den Angaben Beckmanns dargestellt.[2])

Die Reaktion zwischen Phenylsenföl und den beiden Benzaldoximen wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt; indem man die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Rohr zusammenbrachte, oder sie ohne oder mit Verdünnungsmittel (Benzol, Toluol, Alkohol) unter Erwärmen reagieren ließ.

Bei der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur ohne Verdünnung hat man festgestellt, daß die beiden Isomeren in Phenylsenföl ohne Wärmeentwicklung löslich sind, und daß das α-(anti)-Isomere löslicher als das β-Aldoxim ist; so lösten sich 0,05 g α-Benzaldoxim in 0,2 ccm Isosulfocyanat, während sich dieselbe Menge β-Isomere kaum in 2,2 ccm löste (15°).

Das entspricht der Tatsache, daß bekanntlich auch in Benzol das β-Benzaldoxim schwerer löslich.

a) Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Rohr

In einem Vorversuch beim Erwärmen von Phenylsenföl und α-Benzaldoxim ließ sich die Entwicklung eines Gases wahrnehmen, das sich als Kohlenoxysulfid herausstellte.

Da diese Gasentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäße nicht leicht in Erscheinung trat, haben wir die Einwirkung in geschlossenem Rohr vor sich gehen lassen.

Ein äquimolekulares Gemisch von Oxim (1,21 g) und Phenylsenföl (1,35 g) wurde in einem mit ausgezogener Spitze

[1]) Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, S. 203 (1909).
[2]) Beckmann, Zur Kenntnis der Aldoxime. Ber. 23, 1684 (1890).

versehenem Glasrohr (etwa 40 cm lang und 1,5 cm weit) eingeschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen.[1]) Nach 2 Stunden trat eine Ausscheidung von Schwefelkrystallen ein und 4—5 Stunden später schied sich Thiocarbanilid in charakteristischen Krystallen aus.

Nach 4 Tagen wurde die Spitze des geschlossenen Rohres durch einen Schlauch mit einer kleinen Waschflasche, die alkoholisches Kali enthielt, verbunden und das Rohr mittels einer Zange geöffnet, so daß das sich reichlich entwickelnde Gas von der Lauge absorbiert wurde. Es bildete sich nach einiger Zeit Kaliumäthylthiocarbonat (Bendersches Salz: $C_2H_5O.CO.SK$).

Die Bildung dieser Verbindung bewies, daß das sich entwickelte Gas Kohlenoxysulfid war:

$$COS + KOC_2H_5 = C\begin{matrix}OC_2H_5\\ O\\ SK\end{matrix}$$

Der Inhalt des Rohres wurde mit Benzol ausgezogen. Nach mehrmals wiederholter Krystallisation des in Benzol ungelösten Teils aus heißem Alkohol neben einer geringen Menge Schwefel gelang es, Thiocarbanilid zu isolieren. Die Untersuchung des in Benzol gelösten Teils wurde, der geringen Menge wegen, nicht ausgeführt.

Deswegen wurde der Versuch nochmals mit einer Mischung von 2,24 g α-Benzaldoxim und 2,7 g Phenylsenföl angesetzt und diesmal 10 Tage in Gang gehalten.

Um das Kohlenoxysulfid zu identifizieren, ließ man das entwickelte Gas in derselben Weise wie im vorigen Versuch in eine Waschflasche treten, die diesmal eine auf 60° erwärmte alkoholische Silbernitratlösung und einige Tropfen Anilin enthielt.

Ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid bewies die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid.[2]) [Vorläufige Vorversuche wiesen die Abwesenheit von H_2S nach.]

Der Inhalt des Rohres wurde mit Benzol ausgezogen. Um auch die Isolierung des in Benzol gelösten Benzonitrils auszuführen, wurde die filtrierte benzolische Lösung der frak-

[1]) Anstatt des zugeschmolzenen Rohres wurde auch ein mit Gummistopfen und Glashahntubus versehenes Glasrohr benutzt.

[2]) B. Rassow u. K. Hoffmann, dies. Journ. [2] **104**, 207 (1922).

tionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Man erhielt 1 g den bekannten Geruch besitzenden Benzonitril (Sdp. 86° bei 22 mm).

0,2821 g Subst.: 39,9 ccm N (25°, 750 mm).

C_7H_5N Ber. N 13,59 Gef. N 13,16

Das nach dem Ausziehen mit Benzol erhaltene Krystallgemisch gab nach Krystallisation 1,9 g Thiocarbanilid und eine kleine Menge Schwefel.

b) Reaktion beim Erwärmen (in benzolischer Lösung) $C_6H_5.NCS$ und α-Benzaldoxim

Eine äquimolekulare Mischung von 3 g Oxim (kleiner Überschuß) und 3 g Senföl, in Benzol gelöst, wird zum Sieden erhitzt und sodann in eine Krystallisierschale gegossen.

Nach 12 Stunden scheiden sich Schwefel und glänzende Blättchen aus, deren Menge sich weiter vermehrt.

Die Lösung besitzt einen durchdringenden Geruch nach Bittermandelöl.

Um die Krystalle abzutrennen, fügt man Benzol hinzu und filtriert. Es gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (96 %) Schwefel und Thiocarbanilid getrennt abzuscheiden. Thiocarbanilid wird an seiner Krystallform, Schmelzpunkte (152°) und an der Fähigkeit, beim Erhitzen mit Phosphorsäure Senföl zu bilden, erkannt.

Das benzolische Filtrat liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine kleine Menge eines bei 190° siedenden Öles, das bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Benzoesäure gibt.

Aus der Bildung dieser Säure ersieht man, daß das Öl Benzonitril ist.

c) α-Benzaldoxim und Phenylsenföl (ohne Verdünnungsmittel)

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,21 g α-Benzaldoxim und 1,35 g Senföl wird in einem Reagenzrohr im Glycerinbade erhitzt.

Das Oxim löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sofort, bei 70° entwickeln sich in dem gelbgefärbten Gemisch Gas-

blasen. Bei 80° nimmt die Mischung eine orangegelbe Färbung an, und nach schneller Entfernung der Flamme bemerkt man eine starke Gasentwicklung (COS). Die Flüssigkeit nimmt eine rotbraune Farbe an, die sich mehr und mehr vertieft. Nachdem man das Reaktionsprodukt auf ein Uhrglas gegossen hat, geht es beim Erkalten in eine viscose, grüngefärbte Masse über.

In dieser Masse von Bittermandelgeruch scheiden sich oktaedrische Schwefelkrystalle ab.

Man fügt Alkohol hinzu und filtriert; auf dem Filter bleibt der Schwefel zurück, der nach Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff 0,018 g wog.

Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, der dabei sich bildende Niederschlag filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt (F).

Der aus Alkohol umkrystallisierte Niederschlag erwies sich als Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°.

Der Ätherextrakt (F) hinterläßt nach Verdampfen des Äthers ein viscoses Öl von Bittermandelgeruch. Aus diesem Öl scheiden sich eine geringe Menge von prismatischen Krystallen aus, die nach Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol sich auch identisch mit Diphenylharnstoff zeigten.

Bei diesem Versuch hat man keine Bildung von Thiocarbanilid beobachtet (Tab. B, IX, S. 273).

d) Reaktion in alkalischem Medium

Man löst 1,2 g α-Benzaldoxim (1 Mol.) und 1,3 g Phenylsenföl (1 Mol.) in 15 ccm 96 prozent. Alkohol und fügt 0,56 g KOH (1 Mol.), das in 5 ccm Alkohol und ein wenig Wasser gelöst worden war, hinzu.

In der gelbgewordenen Lösung beginnen nach $1^1/_2$ Stunden sich farblose, in Rosetten angeordnete Krystallnadeln abzuscheiden. Schwefel schied sich nicht aus. Nach 2 Stunden werden diese Krystalle filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmelzen bei 135°.

Die ausgeschiedenen Krystalle (Schmp. 135°) werden in einem etwa 4 mm weiten Glasröhrchen erhitzt. Sie geben nach vorherigem Schmelzen, unter Gasentwicklung eine feste Masse, die mit nach Benzonitril riechendem Öl durchtränkt ist.

Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte sie das Aussehen und den Schmp. (234°) des Diphenylharnstoffs (Carbanilids).

Dieses Verhalten sowie der Schmelzpunkt lassen erkennen, daß das in alkalischem Medium gebildete schwefelfreie Produkt identisch mit dem aus demselben Aldoxim und Phenylisocyanat von Goldschmidt erhaltene Carbanilido-α-benzaldoxim:

$$C_6H_5—NH—CO—O—N=CH.C_6H_5$$

ist. Für das Verhalten beim Erhitzen des Carbanilooxims gibt schon H. Goldschmidt[1]) die von uns beobachtete Zersetzung in CO_2, Carbanilid und Benzonitril an. (Eine ähnliche Zersetzung zeigen schon bei gewöhnlicher Temperatur die unbeständigen Senfölaldoximadditionsprodukte.)

Wir erhielten 0,6 g Carbanilido-α-benzaldoxim aus 1,2 g Benzaldoxim.

Nach Abtrennung des Carbanilidooxims ließ sich aus der ursprünglichen alkoholisch-alkalischen Einwirkungsflüssigkeit bei längerem Stehen ein nach Benzonitril riechendes Krystallgemisch gewinnen, aus dem neben geringen Mengen von Carbanilidooxim auch Thiocarbanilid isoliert werden konnte (Tab. B).

e) β-(syn)-Benzaldoxim und Phenylsenföl

Ein Reagenzrohr, das 0,67 g Phenylsenföl und 0,60 g Oxim enthält, wird im Glycerinbade erwärmt. Dieses Oxim ist in Phenylsenföl weniger löslich als das anti-Isomere. Bei 56° beginnt, auch wenn das Oxim noch nicht völlig gelöst ist, die Gasentwicklung. Bei weiterem Erwärmen wird die Lösung intensiv gelb, bei 126° ist die Gasentwicklung sehr reichlich. Die Identifizierung dieses Gases (als COS) wurde bei dem nächsten Versuch ausgeführt. Auf ein Uhrglas gegossen, geht das Ganze in eine viscose gelbgrüne Masse über, genau so wie im Falle des α-(anti)-Isomeren (S. 277).

Es wurden Schwefel und Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) identifiziert, Benzonitril nur dem Geruche nach.

f) Reaktion in zugeschmolzenem Rohr

Ein äquimolekulares Gemisch von Oxim (1,21 g) und Senföl (1,35 g) wird in einem zu einer Spitze ausgezogenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

[1]) Ber. 22, 3101 (1889).

Nach 30 Minuten hat sich das Oxim teilweise in dem Senföl unter merklicher Gasentwicklung gelöst.

Nach 6 Stunden beginnen sich Schwefel und Thiocarbanilid (dem Aussehen nach leicht erkennbar) abzuscheiden.

Nach 2 Tagen öffnete man das Rohr in der vorher angegebenen Weise und identifizierte durch die Bildung von Silbersulfid das Gas als Kohlenoxysulfid. Das durch wiederholte Krystallisation neben Schwefel erhaltene feste Produkt war Thiocarbanilid. Das Nitril wurde nicht isoliert.

g) Benz-„syn"-aldoxim und Phenylsenföl in alkalischem Medium

Im Gegensatze zu dem angegebenen Verhalten des α-(anti)-Benzaldoxims, bilden sich bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf das β-(syn)-Isomere bloß die Zersetzungsprodukte Benzonitril und daneben Schwefel und Thiocarbanilid (Tab. B, II bis VIII). Eine Bildung von schwefelfreien Produkten (Carbanilidooxim) tritt bei diesem syn-Aldoxim nicht ein.

h) α-Benzaldoxim und ortho-Tolylsenföl

Außer Phenylensenföl ließen wir auf Benzaldoxime auch ortho- und para-Tolylsenföl einwirken, um unsere Ergebnisse mit denen von Pawlewski[1]) erhaltenen vergleichen zu können. Ortho-Tolylsenföl wurde durch Erwärmen von o-Ditolylthioharnstoff mit Phosphorsäure (D. 1,7) dargestellt; es wurde ebenso wie Phenylsenföl gereinigt (S. 274).

i) Reaktion in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur

Ein äquimolekulares Gemisch von o-Tolylsenföl (2 g) und α-Benzaldoxim (1,6 g) wird wie bei Pawlewski in Benzol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach 3 Tagen beginnt eine Abscheidung von seidenglänzenden Krystallen[2]), die von einer viscösen nach bitteren Mandeln riechenden Flüssigkeit durchsetzt sind.

Man schüttelt mit Äther aus. Nach Abdunsten des Äthers bleibt eine kleine Menge Öl zurück, das charakteristisch

[1]) A. a. O.

[2]) Schwefelausscheidung findet hier nicht statt.

nach Benzonitril riecht; eine Reinigung und Analyse dieses Öls ist infolge Mangels an Substanz nicht ausgeführt worden.

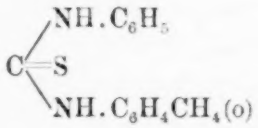
Die abgeschiedenen seidenglänzenden Krystalle wurden nach Umkrystallisieren aus Alkohol als o-Ditolylthioharnstoff erkannt. (Nachweis: Krystallform und Schmp. [158°]. Durch Erwärmen mit Phosphorsäure Bildung von o-Tolylsenföl.)

Da es in der Literatur verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt von o-Ditolylthioharnstoff[1]) gibt, haben wir es für notwendig gehalten, die Identität des erhaltenen Produktes mit o-Ditolylthioharnstoff auch durch S- und N-Bestimmung auszuführen.

0,1542 g Subst.: 0,1358 g $BaSO_4$. — 0,1759 g Subst.: 17 ccm N_2 (17°, 746 mm).

$C_{15}H_{16}N_2S$	Ber. S	12,50	N	10,93
	Gef. „	12,12	„	10,99

Es zeigt sich somit, daß das von Pawlewski in derselben Reaktion und unter gleichen Bedingungen isolierte krystalline Produkt vom Schmp. 166—168° den er als Phenyl-ortho-tolylthioharnstoff



anspricht, nicht diese Konstitution haben kann.

In der Tat hat das Produkt von Pawlewski nicht den gleichen Schmelzpunkt wie das für diesen Thioharnstoff von G. Staats[2]) angegebene (139°). Ein Produkt mit der von Pawlewski zuerteilten Konstitution kann hier wohl nicht resultieren, da die Reaktion den gleichen Verlauf wie bei den anderen Aldoximen nimmt, bei der sich symmetrisch bisubstituierte Thioharnstoffe bilden. Eher würde das von Pawlewski erhaltene Produkt, identisch mit den von uns erhaltenen, nämlich o-Ditolylthioharnstoff gewesen sein, um so mehr da die Schmelzpunktangaben für diesen variieren.

---

[1]) Berger gibt für o-Ditolylthioharnstoff als Schmp. 158° und 157° an [(Ber. **12**, 1858 (1879)] und Girard [(Ber. **4**, 985 (1871)] 165°.

[2]) Ber. **13**, 137 (1880).

k) Reaktion im geschmolzenen Rohr.

Überläßt man bei gewöhnlicher Temperatur ein äquimolekulares Gemisch von 1,6 g α-Benzaldoxim und 2 g o-Tolylsenföl im geschlossenen Rohr sich selbst, so erhält man nach 2 Tagen eine Ausscheidung von farblosen Krystallen.

Öffnet man (unter den auf S. 275 angegebenen Bedingungen), das Rohr nach 14 Tagen, so ist eine Entwicklung von Kohlenoxysulfid wahrzunehmen (Nachweis wie oben). Die im Rohr ausgeschiedenen Krystalle wurden ebenso wie im vorhergehenden Versuch als o-Ditolylthioharnstoff erkannt; das Öl, das die Krystalle durchtränkte, war Benzonitril (durch Verseifung nachgewiesen). Schwefelausscheidung fand auch hier nicht statt.

l) Reaktion in alkalischem Medium

Wenn man in alkoholischer Lösung in Gegenwart von KOH arbeitet (2,4 g Oxim, 3 g o-Tolylsenföl und 1,12 g Kaliumhydroxyd), so scheidet sich zuerst ein krystallines Produkt in seidigen Nadeln ab, das nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 124° schmilzt. Erwärmt man in einem Röhrchen eine geringe Menge des Reaktionsproduktes, so nimmt man nach dem Schmelzen und Zersetzung unter Gasentwicklung die Abscheidung einer festen Substanz und den Geruch von Benzonitril wahr. Der Schmelzpunkt dieser festen Substanz (250° nach Umkrystallisieren) deckt sich mit dem von ortho-Ditolylharnstoff (Lachmann).[1]) Es handelt sich demnach bei dem Reaktionsprodukt vom Schmp. 124° um Carbo-o-toluido-α-benzaldoxim:

$$C_6H_5CH:NO.CO.NH.C_6H_4CH_3(o),$$

das in der Literatur unserem Wissen nach bisher nicht beschrieben ist. Hierzu stimmt das Verhalten dieses Produktes beim Erhitzen (Zersetzung in Nitril, o-Ditolylharnstoff und CO_2) mit dem der Goldschmidtschen Carbanilido-aldoxime überein.

0,1706 g Subst.: 0,4455 g CO_2, 0,0921 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 70,86	H 5,55
	Gef. „ 71,21	„ 6,00

[1]) Ber. 25, 2588 (1892).

Wie bei der Einwirkung von Phenylsenföl tritt auch hier daneben eine Abscheidung von o-Ditolylthioharnstoff (Schmelzpunkt 158°), von Schwefel und von am Geruch erkennbarem Benzonitril ein (Tab. B).

m) α-Benzaldoxim und p-Tolylsenföl (alkal. Medium)

Wir haben diesen Versuch unternommen, um festzustellen, ob auch hierbei Autoxydationsprodukte entstehen und isoliert werden können. Ein äquimolekulares Gemisch von 1,2 g Oxim und 1,5 g p-Tolylsenföl wird in 15 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 0,12 g KOH, in 5 ccm Alkohol und wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Lösung wird gelb und beginnt nach 2 Stunden farblose, in Rosetten angeordnete Krystalle auszuscheiden.

Nach 3 Tagen hinterläßt diese Lösung nach Verdunsten des Lösungsmittels eine krystalline Masse, die mit einem nach Benzonitril und Senföl riechenden Öl durchtränkt ist. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt mit Äther gewaschen, mit Alkohol in der Kälte behandelt und filtriert.

Der in Alkohol gelöste Teil gibt mit Wasser einen Niederschlag, der nach Umkrystallisation aus einem Alkohol-Wassergemisch nadelförmige Krystalle, ähnlich denen anderer Oxim-Carbanilidoverbindungen, liefert.

Nach wiederholter Umkrystallisation aus demselben Alkohol-Wassergemisch (1:1) zeigen die Krystalle den Schmp. 121°, der mit demjenigen des von H. Goldschmidt[1]) aus α-Benzaldoxim und p-Tolylisocyanat dargestellten Carbo-p-toluido-anti-Benzaldoxim $C_6H_5 . CH : NO . CO . NH . C_6H_4CH_3$ übereinstimmt.

Erhalten 0,58 g Carbo-p-toluidoxim.

Das Produkt zeigt ein dem von Goldschmidt[2]) bei Carboanilido-benzaldoxim angegebenen, analoges Verhalten beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt. (Zersetzung in Nitril, CO_2 und Di-p-Tolylharnstoff.)

Es hat also auch in diesem Versuch mit „anti"-Benzaldoxim und p-Tolylsenföl die Bildung des Autoxydationsproduktes (Carbo-toluido-oxim) stattgefunden.

---

[1]) Ber. 25, 2586 (1892).
[2]) Ber. 22, 3102 (1889).

Der auf dem Filter gebliebene, in kaltem Alkohol unlösliche Teil wurde in kochendem Alkohol in Lösung gebracht; beim Erkalten schieden sich prismatische Krystalle ab. Auf Grund des Schmelzpunktes (176°) und der Krystallform ist die Substanz als Di-p-tolylthioharnstoff anzusehen, um so mehr als ein ähnlicher disubstituierter Thioharnstoff auch bei der Reaktion mit o-Tolylsenföl erhalten und analysiert wurde.

Aus dem in kaltem Alkohol unlöslichen Teil wurde wiederum eine kleine Menge Schwefel isoliert (Tab. B VIII).

Br. Pawlewski[1]) hat bei dieser Reaktion außer Schwefel das gleiche krystalline Produkt vom Schmp. 176° erhalten, aber er hat dies für p-Tolylphenylthioharnstoff gehalten, obwohl Schmelzpunkt und analytische Daten nicht mit dieser Auffassung übereinstimmen.

2. Acetaldoxim und Phenylsenföl

a) Phenylsenföl reagiert mit Acetaldoxim zum Unterschied von anderen Aldoximen unmittelbar unter spontaner Erwärmung. Auch hierbei tritt Entwicklung von Kohlenoxysulfid ein. Vom Reaktionsprodukt — ein zähflüssiges braunes Öl — hat man durch Ausziehen mit Benzol Krystalle erhalten, die nach zahlreichen Umkrystallisationen in Alkohol, ihrer Krystallform, ihrem Schmelzpunkte und ihrem Stickstoffgehalte nach als Thiocarbanilid identifiziert wurden.

0,1357 g Subst: 14,8 ccm N_2 (16°, 744 mm).

$C_{13}H_{12}N_2S$ Ber. N 12,28 Gef. N 12,38

Eine Abscheidung von Schwefel konnte nicht festgestellt werden. Daraus dürfte hervorgehen, daß wegen der Heftigkeit der Reaktion mit Acetaldoxim bloß Zersetzung des Senföladditionsproduktes, aber keine Autoxydation derselben stattfindet (Tab. B, I, II, III, IV).

b) Reaktion in geschlossenem Rohr

In ein zum Zuschmelzen vorbereitetes Glasrohr bringt man ein äquimolekulares Gemisch von 1,1 g Oxim und 2,8 g Phenylsenföl ein. Man hält durch Salzeismischung das Ganze

[1]) A. a. O.

auf niedriger Temperatur und schmilzt das Rohr zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion unter Selbsterwärmung und Schwarzfärbung des Gemisches (teilweise Verkohlung).

Beim Öffnen des Rohres in der bei anderen Versuchen mit Aldoximen angegebenen Weise, wurde das entwickelte Gas als Kohlenoxysulfid durch die Bildung von Ag_2S in einer alkoholischen Silbernitratlösung erkannt.

Daneben konnte man ebenso wie im vorhergehenden Fall nur Thiocarbanilid isolieren (Tab. B, I—IV).

c) Wenn man Senföl auf Acetaldoxim nicht direkt, sondern in Lösung (Alkohol, Benzol) bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt, so tritt keine Selbsterwärmung ein und man erhält harzige, gelbe, durchsichtige Massen, aus denen man nur Schwefel abtrennen kann (Autoxydation und Zersetzung).

Es ist hierbei zu erinnern, daß auch bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf aliphatische Aldoxime (Propionaldoxim, Valeraldoxim) H. Goldschmidt[1]) zum Unterschiede von dem Verhalten der aromatischen Aldoxime nur zähe Flüssigkeiten erhalten hat, die sich nicht reinigen ließen und in denen sich nach langer Zeit nur Krystalle von Diphenylharnstoff absetzten.

d) Die Reaktion mit o-Tolylsenföl

Eine Toluollösung, die 0,6 g Acetaldoxim und 1,5 g Senföl enthält, wird während 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach 12 Stunden scheiden sich seidige Krystalle ab, die nach Umkrystallisation aus Alkohol den Schmp. 156° zeigen und sich mit Di-o-tolylthioharnstoff nach ihrer Krystallform und ihrem Stickstoffgehalt identisch erweisen.

Auch findet eine geringe Ausscheidung von Schwefel statt.

0,0742 g Subst.: 7,2 ccm N_2 (17°, 754 mm).

$C_{15}H_{16}N_2S$ Ber. N 10,93 Gef. N 11,11

Der kleinen Mengen der in Reaktion gebrachten Substanzen wegen, wurden andere Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen.

---

[1]) Ber. 22, 3105 (1889).

3. Salicylaldoxim und Phenylsenföl

Das Oxim des Salicylaldehyds wurde nach den Angaben von B. Lach[1]) dargestellt. Es wurde ein Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin verwendet; die Ausbeute war ungefähr die theoretische.

Da dieses Oxim eine phenolische Hydroxylgruppe besitzt, war man darauf gefaßt, daß es ebenso wie mit Isocyanat[2]), auch mit dieser Gruppe reagierte.

Der Versuch zeigte aber, daß bloß die Oximgruppe nicht die Hydroxylgruppe in Reaktion tritt.

a) Ein äquimolekulares Gemisch von 2 g Salicylaldoxim und 2 g Senföl wird in Aceton gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; nach 3 Tagen ist die Lösung gelb geworden und scheidet Schwefelkrystalle ab.

Nach teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels scheidet sich Thiocarbanilid aus, das nach Isolierung, an der Krystallform und am Schmelzpunkt (152°) erkannt wird. Nach völliger Verdunstung hinterbleibt ein Öl, das mit Thiocarbanilid- und Schwefelkrystalle durchsetzt ist.

Nimmt man das Öl in Äther auf, so scheidet der ätherische Extrakt nach einigen Stunden eine kleine Menge von Thiocarbanilid ab. Nach Filtration und Verdunstung des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein gelbbraunes Öl von charakteristischem Geruch, das selbst nach einem Monat nicht krystallisierte.

Wenn man eine Portion von diesem Öl mit Salzsäure destillierte, erhielt man nach Ausschütteln des Destillats mit Chloroform, Salicylsäure (Schmp. 154°). Die Bildung dieses — mit Wasserdampf flüchtigen — Verseifungsproduktes zeigt, daß es sich bei dem entstandenen Öle um das Nitril der Salicylsäure handelte.

b) In zugeschmolzenem Rohr kann man bei dieser Reaktion neben den erwähnten Produkten auch Entwicklung von Kohlenoxysulfid wahrnehmen. Letzteres wurde durch die Bildung von Ag_2S in einer alkoholischen Silbernitratlösung nachgewiesen (Tab. B, I—VIII).

---

[1]) Ber. **16**, 1782 (1883).

[2]) H. Goldschmidt, Ber. **22**, 3102 (1889).

Um zu erfahren, ob Senföle im allgemeinen mit Phenolhydroxylgruppen nicht in Reaktion treten, wurde an Stelle des Oxims der Salicylaldehyd selbst der Einwirkung und zwar bei höherer Temperatur unterworfen. Ein äquimolekulares Gemisch von Salicylaldehyd und Phenylsenföl wurde in einem geschmolzenen Rohr während 72 Stunden auf 150—200 erhitzt.

Beim Öffnen des Rohres stellte man fest, daß der Aldehyd nicht in Reaktion trat, daß sich also das Hydroxyl des Salicylaldehyds ebenso indifferent wie die Hydroxyle anderer Phenole verhielt.[1])

c) Die Reaktion in alkalischer Lösung

Um zu sehen, ob auch beim Salicylaldoxim, das die „anti"-Konfiguration besitzt[2]), wie bei anderen α-(anti)-Aldoximen, sich ein Autoxydationsprodukt bildet, haben wir auch hier in alkalischem Medium gearbeitet.

Ein äquimolekulares Gemisch (3 g Oxim und 3 g Phenylsenföl) wird in Alkohol gelöst. Nachdem man 1 g NaOH, in wenig Wasser aufgelöst, hinzugegeben hat, wird es bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach einigen Stunden scheidet die intensiv gelbe Lösung Thiocarbanilid aus. Am nächsten Tage gibt man Wasser hinzu und filtriert das gebildete Thiocarbanilid. Darauf neutralisiert man das Filtrat mit HCl und filtriert wiederum die durch Weiterhinzufügen der Säure noch abgeschiedene kleine Menge Thiocarbanilid ab.

Man schüttelt das Filtrat mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten Salicylsäurenitril als Öl, das im Schwefelsäureexsiccator, diesmal nach einigen Tagen krystallisierte. Die so erhaltenen Krystalle sind leicht gelbgefärbt, aber nach dreimaliger Umkrystallisation aus einem Alkoholwassergemisch (1 : 2) wurden sie als farblose prismatische, in Rosetten angeordnete Nadeln erhalten. Schmp. 95°, was mit den Angaben von Lach[3]) und John A. Miller[4]) übereinstimmt.

---

[1]) H. S. Snape, Über einige Phenylthiocarbaminsäureäther, Journ. Chem. Soc. **69**, 98—101 (1896).

[2]) Hantzsch, Ber. **24**, 23 (1891); Beckmann, Ber. **26**, 2623 (1893).

[3]) Ber. **17**, 1572 (1884). [4]) Ber. **22**, 2797 (1889).

Die Ausbeute beträgt 2 g Thiocarbanilid und 1,5 g Salicylsäurenitril. Schwefelabscheidung tritt ebensowenig wie beim α-Benzaldoxim ein. Im Gegensatz zu letzterem aber hat sich bei dem Salicylaldoxim das Autoxydationsprodukt (Carbanilidoxim) nicht gebildet (Tab. B, I—IV).

d) Salicylaldoxim und o-Tolylsenföl

Wenn man unter den gleichen Bedingungen wie mit Phenylsenföl bei gewöhnlicher Temperatur (3. a) mit o-Tolylsenföl arbeitet, erhält man Di-o-tolylthioharnstoff, Schwefel und Salicylsäurenitril.

Das Nitril wurde als Öl erhalten, das jedoch nicht zu Krystallisation zu bringen war, obgleich es länger als einen Monat im Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt wurde. Durch Verseifung des Öls wurde wiederum Salicylsäure (Schmp. 155°) erhalten.

* * *

Da die Nitrilabspaltung aus den Additionsprodukten der Aldoxime, wie allgemein aus ihren Säurederivaten direkt nur aus der „syn"-Konfiguration erfolgt[1]), so ist diese auch für die Bildung von Salicylnitril aus dem Senföladditionsprodukt anzunehmen.

Es folgt daraus, daß bei der Einwirkung der Senföle auf Salicylaldoxim, das bekanntlich die „anti"-Konfiguration besitzt (A. Hantzsch[1]), eine Umlagerung des Additionsprodukts vor der Nitrilabspaltung in die syn-Konfiguration stattfinden muß.

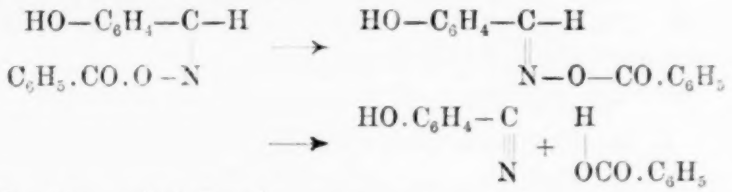
Dieses Ergebnis entspricht der von Beckmann[2]) angegebenen Bildung von Salicylnitril aus dem Salicylaldoxim durch Kochen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler und nachfolgendes Behandeln mit Sodalösung sowie durch Einwirkung von Benzoylchlorid, welch letzteres unter bestimmten Bedingungen das Salicylaldoxim zuerst in Oximidobenzoylsalicylaldoxim überführt.

Dieses Benzoylderivat liefert beim Erhitzen für sich unter Benzoesäureabspaltung das Salicylnitril.

---

[1]) A. Hantzsch, Ber. **24**, 19, 33 (1891).
[2]) Ber. **26**, 2621—24 (1893).

Auch bei diesem Beckmannschen Versuch kann wohl die Nitrilabspaltung nur aus den „syn"-Konfigurationen, also unter Umlagerung stattgefunden haben:



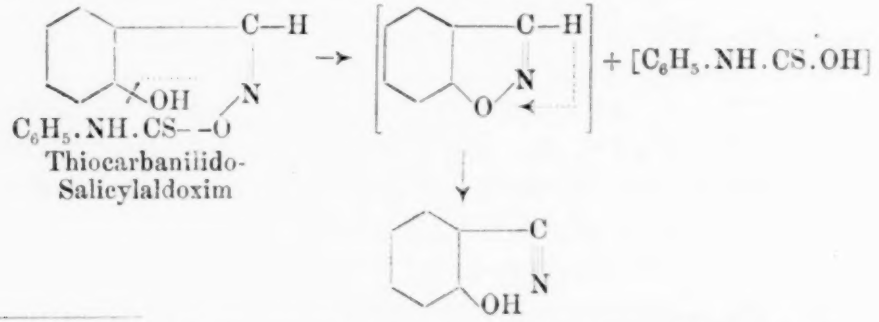
Darüber gibt Beckmann an:

„daß auch in diesem Falle, wo eine sehr beständige „anti"-Form vorliegt, die Bildung von Nitril relativ leicht eintritt, was ohne vorherige Umlagerung nicht möglich wäre."

Was den Mechanismus dieser Nitrilbildung aus dem Salicylaldoxim anbelangt, so würde vielleicht hier, zum Unterschiede von anderen Aldoximen, auch an eine andere Entstehungsweise zu denken sein.

Bekanntlich ist mit dem Salicylnitril das einfachste Indoxazen (Benzisoxazol) isomer, das — wie V. Meyer[1]) zeigte — unbeständig ist und sich sofort in Salicylnitril umlagert.[2])

Es wäre demnach vielleicht auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Bildung des Salicylnitrils aus dem Thiocarbanilido-Salicylaldoxim — bzw. Acetyl-, Benzoylsalicylaldoxim — nach vorübergehender Bildung des unbeständigen Benzisoxazols (Indoxazens) vor sich ginge:

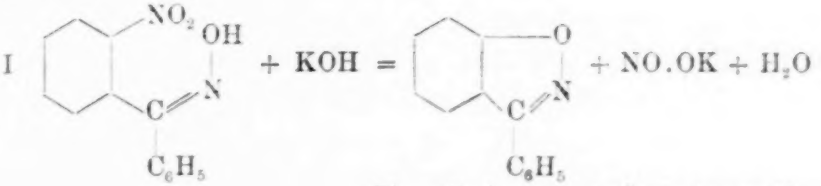


Thiocarbanilido-Salicylaldoxim

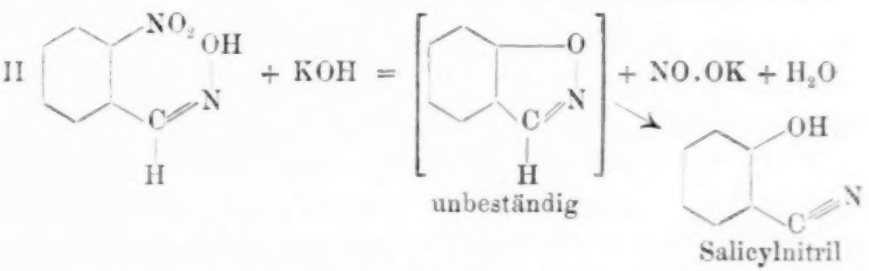
[1]) Ber. **26**, 1250—56 (1893); P. Cohn, Monatsh. **15**, 646 (1894).

[2]) Ähnlich unbeständig sind und isomerisieren sich in gleicher Art alle am γ-Wasser nicht substituierten Benzisoxazole.

Zur Stütze dieser Möglichkeit würde die Tatsache dienen, daß bekanntlich das o-Brom- und o-Nitrobenzaldozim II, das durch Kalieinwirkung, nach Art der ortho-substituierten Benzophenonoxime I das Benzisoxazol (Indoxazen) liefern sollten, wegen dessen Unbeständigkeit, durch sofortige Isomerisierung Salicylnitril bilden.[1])



Phenylindoxazen äußerst beständig



unbeständig

Salicylnitril

Somit dürfte für Salicylaldoxim die Bildung des Nitrils, nach vorübergehender Entstehung von Benzisoxazol, direkt aus der „anti"-Form ohne vorherige Umwandlung in die „syn"-Form möglich sein.

Es muß wohl betont werden, daß es sich hierbei vorläufig um Betrachtungen theoretischer Natur handelt.

4. α-Anisaldoxim und Phenylsenföl

Das zum ersten Male von Westenberger[2]) erhaltene α-Anisaldoxim, wurde nach den Angaben Beckmanns[3]) dargestellt.

Die Substanz, die den von Beckmann angegebenen Schmp. 61° aufweist, wurde unter den folgenden Bedingungen der Einwirkung von Phenylsenföl unterworfen.

a) 2,8 g Oxim und 2,6 g Phenylsenföl werden im 20 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst.

Die bei gewöhnlicher Temperatur in einem Becherglas

[1]) V. Meyer, Ber. **26**, 1253 (1893).
[2]) Ber. **16**, 2993 (1883).
[3]) Ber. **23**, 1687 (1890).

sich selbst überlassene alkoholische Lösung scheidet nach einiger Zeit Krystalle von Schwefel und Thiocarbanilid aus. Nach einer Woche fügt man Wasser hinzu, trennt S und Thiocarbanilid und schüttelt das Filtrat mit Äther aus. Die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstete ätherische Lösung hinterläßt ein Öl, das nach einigen Tagen zu einer schwach gelbgefärbten Masse krystallisiert.

Durch Krystallisation aus einem Wasser–Alkoholgemisch erhält man fast farblose prismatische in Rosetten angeordnete Nadeln vom Schmp. 60—61°. Da der Schmelzpunkt allein für das Anissäurenitril[1]) nicht maßgebend ist, da er mit dem des α-Anisaldoxims (60—62°) übereinstimmt, war für die Identifizierung die Stickstoffbestimmung notwendig.

Auf Grund hiervon ist das isolierte Produkt als Anissäurenitril erkannt, welches auch aus dem Einwirkungsprodukt von Isocyanat auf Anisaldoxim durch Goldschmidt erhalten worden ist.[2])

0,1752 g Subst.: 16 ccm N_2 (17°, 754 mm).

C_8H_7NO Ber. N 10,52 Gef. N 10,47

Ausbeute: 1,8 g Thiocarbanilid, 1,6 g Anissäurenitril sowie etwas Schwefel.

b) Reaktion in geschlossenem Rohr

Um auch bei diesem Aldoxim die Entstehung von COS nachweisen zu können, wurde ein äquimolekulares Gemisch von Oxim und Phenylsenföl in ein Rohr eingeschlossen und einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Beim Öffnen des Rohres in der bei anderen Aldoximen angezeigten Weise beobachtete man eine Entwicklung von Kohlenoxysulfid, das auf die gleiche Weise wie in den vorhergegangenen Versuchen nachgewiesen war. Die Versuche a) und b) entsprechen der Tab. B, Iα—VIII.

Da auch hier Zersetzung unter Nitrilbildung stattfindet, wird sie wohl auch hier nach Umlagerung der α(anti)- in die „syn"-Konfiguration vor sich gegangen sein.

---

[1]) John A. Miller [Ber. 22, 279 (1889)] gibt für dasselbe den Schmp. 61—62° an.

[2]) Ber. 22, 3101 (1889).

c) Die Versuche, die zum Zwecke der Isolierung der Carbanilidoverbindung in alkoholisch-alkalischem Medium mit diesem Oxim ausgeführt wurden, haben hier nur zur Abtrennung der oben angeführten Zerfallsprodukte geführt (Thiocarbanilid, Nitril), ohne daß die Bildung des Carbanilido-oxims nachzuweisen gewesen wäre. Es hat sich auch wenig Schwefel in krystallinischem Zustande ausgeschieden (Tab. B, Iα—VIII).

5. β-Anisaldoxim und Phenylsenföl

β-Anisaldoxim (syn) wurde dargestellt, indem ein Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des α-(anti)-Isomeren geleitet und das gebildete Chlorhydrat nach der Beckmann-Methode[1]) durch Soda zersetzt wurde.

0,7 g β-Anisaldoxim (syn) werden in 96 prozent. Alkohol gelöst; zu dieser Lösung fügt man 0,65 g Phenylsenföl hinzu. Nach kurzer Zeit wird das bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Gemisch gelb, 7 Stunden später scheiden sich die charakteristischen Krystalle von Thiocarbanilid sowie ein wenig Schwefel ab.

Am nächsten Tage fügt man zu der von Thiocarbanilid und Schwefel befreiten Flüssigkeit Wasser hinzu, behandelt mit wenig Natronlauge[2]) und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt ein Öl von charakteristischem Geruch, in dem sich noch eine geringe Menge Thiocarbanilid und Schwefel abschieden.

Das Öl wird mit Benzol ausgezogen und filtriert; nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt ein öliger Rückstand, der in einem Schwefelsäure-Exsiccator zu einer leicht gelb gefärbten Masse krystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus einem Alkoholwassergemisch wurden kleine Nadeln vom Schmp. 59° bis 60° erhalten.

Obschon der geringen Substanzmenge wegen eine genaue Identifizierung durch Analyse oder Verseifung nicht ausgeführt werden konnte, ist dieses erhaltene Produkt vom Schmp. 59° bis 60° wohl als Anissäurenitril anzusehen.

---

[1]) Ber. **23**, 1188 (1890).

[2]) Um noch vorhandenes Thiocarbanilid möglichst in Lösung zu halten [Rathke, Ber. **12**, 772 (1879)].

In diesem Falle ist keine Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des Aldoxims vorhanden. Außerdem war wohl die Bildung des Nitrils, analog mit dem Verhalten aller vorhergehenden Aldoxime, auch hier zu erwarten. Dasselbe Nitril erhielt schon H. Goldschmidt[1]) durch Selbstzersetzung des aus Anisaldoxim und Phenylisocyanat erhaltenen Carbanilido-Anis-syn-Aldoxims:

$$2\,CH_3O.C_6H_4.CH.NO.NH.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2 + H_2O + 2\,CH_3O.C_6H_4.CN.$$

6. Die Furfuraldoxime und Senföle

Die isomeren Furfuraldoxime, die zuerst von Oderheim[2]) in Mischung erhalten wurden, sind von Werner[3]) näher untersucht und von H. Goldschmidt und E. Zanoli[4]) in reinem Zustande dargestellt worden.

Bei der Darstellung des anti-Furfuraldoxims haben wir die Angaben der zuletzt genannten Autoren befolgt.[5])

Was die Darstellung des syn-Isomeren anbelangt, haben wir das Verfahren etwas geändert.

Statt in die Mischung von wäßrigem salzsauren Hydroxylamin, NaOH und Furfurol, die anfangs die beiden isomeren Aldoxime als Natronsalze gelöst enthält, zuerst Kohlensäure einzuleiten und den ätherischen Extrakt mit HCl zu behandeln[6]), wurde direkt Salzsäure (konz.) hinzugefügt; dadurch schied sich das „syn"-Furfuraldoxim krystallinisch aus.

a) Furfur-syn-aldoxim und Phenylsenföl (in alkalischem Medium)

Ein äquimolekulares Gemisch von 3,1 g Oxim und 3,7 g Phenylsenföl wird in Alkohol gelöst. Hierzu gibt man 0,2 g KOH, in einem Alkoholwassergemisch gelöst, hinzu.

Binnen 4—5 Stunden beginnt sich Thiocarbanilid abzuscheiden; daneben treten auch eine geringe Menge Schwefel

---

[1]) Ber. **23**, 2166 (1890).
[2]) Ber. **16**, 2983 (1883).
[3]) Ber. **23**, 2336 (1890).
[4]) Ber. **25**, 2573 (1892).
[5]) A. a. O. S. 2582.
[6]) Welches auch die Umlagerung des anti- in syn-Konfiguration bewirkt.

und Krystalle von dem Aussehen des Diphenylharnstoffs auf. Nach 24 Stunden fügt man Wasser hinzu und filtriert die ausgeschiedenen Produkte ab. Durch Behandeln mit Alkohol und dann mit CS_2 wurde von der geringen Menge Schwefel und von Thiocarbanilid das schwerer lösliche Carbanilid geschieden. Durch fraktionierte Krystallisation wurden beide rein erhalten. Das Filtrat der direkten Reaktionsmischung wird mit Äther extrahiert.

Der ätherische Extrakt hinterläßt ein schwach gelb gefärbtes Öl von Bittermandelgeruch.

Man destilliert dieses Öl und sammelt die Fraktion zwischen 140 und 150°. Wenn die Reaktion gleichlaufend mit der bei den anderen Aldoximen vor sich geht, so müßte dieses Destillat das Nitril der Brenzschleimsäure enthalten.

Die oben genannte Fraktion wurde nochmals fraktioniert und die zwischen 146—148° übergehenden Anteile gesammelt. Um das Nitril zu identifizieren, wurde eine Portion mit wäßrigem Kali erwärmt.

Nach Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Salzsäure wurde Brenzschleimsäure erhalten, identifiziert durch den nach Umkrystallisation gefundenen Schmp. 133°. (Hill[1]) gibt den Schmp. 132,5—133°, Schwanert[2]) 132,6—134,3° an.) Bei diesem Versuche war, wie allgemein in offenen Gefäßen, die COS-Entwicklung nicht leicht erkennbar. Carbanilidooxim war nicht gebildet.

Es sei auch hier erinnert, daß H. Goldschmidt[3]) bei der Reaktion mit Isocyanat ein wenig beständiges Additionsprodukt (Carbanilodofurfursynaldoxim) erhielt, das bei spontanem Zerfall Diphenylharnstoff und Brenzschleimsäurenitril (Furfuronitril) lieferte. Demnach ist bei diesem Furfursynaldoxim die Reaktion mit Phenylsenföl auch in bezug auf die geringe Beständigkeit des Additionsproduktes völlig analog.

b) Furfur-anti-aldoxim und Phenylsenföl

Durch mehrere Versuche haben wir festgestellt, daß die Reaktion zwischen Phenylsenföl und diesem Oxim in alkoholi-

[1]) Am. Chem. Journ. **3**, 38 (1881).
[2]) Ann. Chem. **116**, 261 (1860). [3]) Ber. **25**, 2573 (1892).

scher Lösung zu Gemischen führte, die schwierig zu reinigen waren. Es gelang uns immerhin, Thiocarbanilid, Schwefel und das Nitril der Brenzschleimsäure zu isolieren.

Hier sei einer dieser Versuche angeführt: 1,25 g Furfuraldoxim (anti) wird in 1,50 g Phenylsenföl direkt gelöst. Nach Hinzufügung von 10 ccm Alkohol wird das Ganze sich selbst überlassen (gewöhnliche Temperatur).

24 Stunden nachher fand eine Abscheidung von Schwefel und Thiocarbanilid statt. Man gibt Wasser hinzu, filtriert und trennt in der vorher angegebenen Weise Schwefel und Thiocarbanilid ab. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung hinterläßt eine geringe Menge eines nach Bittermandelöl riechendes Öl, das der geringen Menge wegen nicht fraktioniert und gereinigt werden konnte.

Wegen der Ähnlichkeit der Reaktionen mit dem Furfur-syn-Aldoxim stellt wohl dieses Öl das dort auch erhaltene und identifizierte Brenzschleimsäurenitril dar.

c) Reaktion in alkoholisch-alkalischem Medium

Ein äquimolekulares Gemisch von 2,5 g anti-Oxim und 3 g Phenylsenföl wird in 25 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 0,2 g KOH (in 5 ccm Alkohol gelöst) hinzu.

Nach ungefähr 15 Minuten scheiden sich in der gelbgefärbten Lösung farblose nadelförmige Krystalle aus. Die nach etwa 4 Stunden abfiltrierten Krystalle werden mit Ligroin gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält schließlich eine verfilzte Krystallmasse, die aus feinen Nadeln besteht; Schmp. 138°. Die Krystallform und der Schmelzpunkt stimmen mit dem von Goldschmidt[1]) bei der Einwirkung des gleichen Oxims auf Phenylisocyanat erhaltenen Produkt überein. Es ist demnach das Carbanilidofurfur-anti-aldoxim. Die Identität unseres Produktes mit dem von Goldschmidt wurde auch durch die Analyse bestätigt:

0,1612 g Subst.: 0,369 g CO_2, 0,0688 g H_2O.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$	Ber. C 62,60	H 4,35
	Gef. „ 62,43	„ 4,77

[1]) Ber. **25**, 2584 (1892); **22**, 3101 (1889).

Nach Abtrennung des Carbanilidooxims schied sich im Filtrat nach einiger Zeit noch ein Krystallgemisch aus, das unter dem Mikroskop auch die charakteristische Form des Thiocarbanilids neben denen des Furfuraldoximcarbanilids zeigten. Die Bildung des Thiocarbanilids ist also auch hier nachgewiesen (Tab. B, X und Iα—IV).

d) Die Reaktion mit o-Tolylsenföl

Wenn man unter denselben Bedingungen mit o-Tolylsenföl in alkoholisch-alkalischer Lösung arbeitete, so erhielt man nur den Di-o-tolylthioharnstoff, ohne daß die Bildung des Autoxydationsproduktes — des Carbo-o-toluidofurfur-antialdoxims — hätte festgestellt werden können, wie das bei der Reaktion mit Phenylsenföl stattfand.

Goldschmidt[1]) hat mit „anti"-Furfuraldoxim und o-Tolylisocyanat das gleiche Produkt wie mit dem syn-Isomeren erhalten, nämlich Carbo-o-toluido-furfursynaldoxim. In unserem Falle muß also auch eine Umlagerung der anti-Konfiguration des Additionsproduktes (Thiocarbo-o-toluidofurfur-anti-aldoxim) in die syn-Form stattfinden, da der gefundene Di-o-tolylthioharnstoff sich nur unter Spaltung dieser syn-Konfiguration gebildet haben konnte (Tab. B, Iα, Iβ—IV).

II. Einwirkung von Senfölen auf Ketoxime

Wir haben die Einwirkung des Phenyl-, ortho- und paratolyl-senföls auf folgende Ketoxime untersucht:

Acetoxim, Methyläthylketoxim, Methylpropylketoxim, Methylisobutylketoxim, Acetophenonoxim, Benzophenonoxim, Resacetophenonoxim und Methyl-p-tolylketoxim.

Die meisten Versuche wurden mit Methyläthylketoxim ausgeführt, da uns dies in genügender Menge zur Verfügung stand.

1. Acetoxim und Senföle

a) Reaktion mit Phenylsenföl

Das Acetoxim wurde nach den Angaben von Fritz Ullmann[2]) bereitet. Ein äquimolekulares Gemisch von 5 g frisch

[1]) A. a. O.

[2]) Praktische Arbeiten der organischen Chemie S. 156; Ber. 39, 876 (1906).

hergestelltem Acetoxim und 9 g Phenylsenföl wird in Äther gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Erlenmeyerschen Kolben sich selbst überlassen.

Nach 2 Tagen scheidet sich in der gelbgefärbten Lösung Schwefel ab. Man schüttet die Lösung auf ein großes Uhrglas. Nach Verdunsten des Lösungsmittels fügt man von Zeit zu Zeit Alkohol hinzu, um die Viscosität des Reaktionsgemisches zu vermindern. Nach einigen Tagen hinterbleibt nach Verdunstung des Alkohols eine krystalline Masse, die mit einem Öle von unangenehmen Geruche durchtränkt ist. Die krystalline Masse wird, nachdem sie mit Äther gewaschen und auf einem porösen Teller getrocknet worden ist, in kaltem Alkohol aufgenommen. Man filtriert vom Schwefel ab, zum Filtrat gibt man Wasser hinzu; der dabei sich bildende Niederschlag wird abgepreßt und aus einem Alkoholwassergemisch (1:1) umkrystallisiert.

Nach mehreren Umkrystallisationen in gleichem Lösungsgemisch und darauf in Methylalkoholwassergemisch sind die Krystalle schwefelfrei. Ihr Schmelzpunkt steigt auf 108°, der dem von Goldschmidt[1]) für die Carbanilidoverbindung aus Phenylisocyanat und Acetoxim gleichkommt. Es handelt sich hierbei demnach um Carbanilidoacetoxim:

$$(CH_3)_2C:NO.CO.NH.C_6H_5.$$

Die Identität unserer Substanz mit der von Goldschmidt wurde auch durch die Elementaranalyse bestätigt.

0,1622 g Subst.: 0,3723 g CO_2, 0,0921 g H_2O. — 0,1816, 0,1391 ccm N_2 (16,5°, 17°, 742, 761 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_2$	Ber.	C 62,51	H 6,25	N 14,58
	Gef.	„ 62,59	„ 6,35	„ 14,40, 14,55

Es wurden erhalten: 5,5 g Carbanilidoacetoxim und 0,63 g Schwefel.

b) Acetoxim und o-Tolylsenföl

o-Tolylsenföl reagiert mit Acetoxim ebenso wie Phenylsenföl.

Zu einer ätherischen Lösung von 7 g Oxim (1 Mol) fügt

[1]) Ber. 22, 3103 (1889).

man 14 g Senföl hinzu und überläßt diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer offenen Flasche sich selbst.

Nach 24 Stunden scheiden sich in dieser gelb gewordenen Lösung Schwefel und an der Gefäßwandung farblose prismatische Krystalle ab. Nach Verdunstung des Lösungsmittels wird das Krystallgemisch auf einem porösen Teller getrocknet, mit ein wenig Äther zur Entfernung des noch hinterbliebenen Öls gewaschen und mit kaltem Alkohol aufgenommen. Vom Schwefel wird abfiltriert, zum Filtrat fügt man kochendes Wasser hinzu, bis zur schwachen Opalescenz. Nach kurzer Zeit bilden sich farblose prismatische Krystalle, die nach wiederholter Umkrystallisation bei 81—82° schmelzen. In Analogie zu den Einwirkungsprodukten anderer Ketoxime mit Senfölen handelt es sich wohl bei diesem schwefelfreien Produkt vom Schmp. 81—82°, trotz der nicht ganz gut stimmenden Zahlen der Stickstoffbestimmung, um Carbo-o-toluidoacetoxim

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:N.O.CONH.C_6H_4CH_3\ (o.),$$

das bisher noch unbekannt war.

0,1226 g Subst.: 14,2 ccm N_2 (17°, 751 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 13,58 Gef. N 13,16

Die Ausbeute beträgt 5,3 g Oxim-carbotoluidid.

c) Die Reaktion mit p-Tolylsenföl

Führt man auf die gleiche Art die Versuche unter Verwendung von p-Tolylsenföl durch, so erhält man Carbo-p-toluido-acetoxim $(CH_3)_2C:NO.CONH.C_6H_4CH_3$ (p) in langen, farblosen Prismen vom Schmp. 105—106°, sehr löslich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Auch diese Carbotoluidoverbindung war bisher unbekannt.

0,1522 g Subst.: 17,9 ccm N_2 (16°, 756 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 13,58 Gef. N 13,57

2. Methyläthylketoxim und Senföle. Reaktion mit Phenylsenföl

a) Ohne Lösungsmittel

Dieses Oxim wurde nach den Angaben von A. Jonny[1]) dargestellt. Die Ausbeute ist fast die theoretische, wenn man

[1]) Über die Acetonoxime, Ber. **15**, 2779 (1882).

einen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin nimmt und das Reaktionsgemisch einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt.

Ein äquimolekulares Gemisch von 8,7 g Oxim und 13,5 g Phenylsenföl wird bei gewöhnlicher Temperatur in einer Krystallisierschale stehen gelassen, ohne Hinzufügung eines Verdünnungsmittels. Das anfangs völlig homogene farblose Gemisch wird nach Verlauf einiger Stunden gelb, zähflüssig und scheidet oktaedrische Schwefelkrystalle aus.

An der Wandung der Krystallisierschale bilden sich lange farblose Prismen. Der Inhalt wird auf ein Uhrglas gegossen, nach einer Stunde ist die Krystallisation durch die ganze Masse hindurch fortgeschritten. Das Krystallgemenge ist mit wenig Öl von unangenehmem Geruche durchtränkt.

Um die Reaktionsprodukte zu trennen, behandelt man das Krystallgemenge mit Alkohol und filtriert vom Schwefel ab.

Beim Hinzugeben von Wasser zum Filtrat scheidet sich ein leicht gelbgefärbtes krystallines Produkt ab, das noch mit Ölspuren verunreinigt ist. Nachdem dasselbe mit wenig Äther ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet worden ist, wird es aus einem Wasser—Alkoholgemisch (1 : 1) umkrystallisiert.

Nach wiederholter Krystallisation erhält man prismatische Krystalle (wahrscheinlich monokline) vom Schmp. 135°, in welchen sich kein Schwefel mehr nachweisen ließ. Aus Alkohol auf dem Objektträger krystallisiert, stellt es unter dem Mikroskop farblose kleine, meist zu Büscheln gruppierte dünne Prismen dar; bei langsamer Krystallisation aus Alkoholwassergemisch: lange, parallel gruppierte durchsichtige Prismen. Sie sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; etwas schwerer löslich in Ligroin. Durch Hinzufügen dieses Lösungsmittels zu der Benzollösung scheidet sich besonders nach dem Reiben mit dem Glasstabe das Produkt ab. In Wasser ist das Produkt unlöslich.

Der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung zufolge muß man dem krystallinischen Produkt die Formel: $C_{11}H_{14}O_2N_2$, zuteilen.

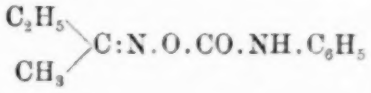
0,2477, 0,1683 g Subst.: 0,5745, 0,3931 g CO_2, 0,1484, 0,1059 g H_2O. — 0,1420 g Subst.: 17,8 ccm N_2 (22°, 748 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 64,10	H 6,81	N 13,60
	Gef. „ 63,85, 63,70	„ 6,70, 7,00	„ 13,83

Kryoskopie: Lösungsmittel . . . 59,61 g Benzol
Substanz . . . . . 0,8940 g
Depression 0,378

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Ber. Mol.-Gew. 206 Gef. Mol.-Gew. 206,17

Da bei der Einwirkung der Senföle auf Acetoxim die erhaltenen schwefelfreien Produkte mit den Carbanilidooximen identisch waren, so ist auch hier anzunehmen, daß der Körper $C_{11}H_{14}N_2O_2$ identisch mit dem aus dem gleichen Oxim und Phenylisocyanat zu erhaltenen, nämlich: Carbanilido-methyläthylketoxim ist.



Um die Richtigkeit dieser Annahme zu kontrollieren und da dieses Carbanilidooxim bisher nicht bekannt war, haben wir es direkt dargestellt aus äquimolekularen Mengen von Methyläthylketoxim und Isocyanat. Das unmittelbar gebildete Additionsprodukt hat die gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt (135°) (Mischungsprobe) wie das mit Phenylsenföl bereitete Produkt. Ausbeute 5 g Oxim-carbanilid und 0,47 g Schwefel.

b) Reaktion in Acetonlösung

Eine Acetonlösung, in der sich ein äquimolekulares Gemisch von 6,7 g Oxim und 10,4 g Senföl befindet, wird bei gewöhnlicher Temperatur in einer offenen Erlenmeyerschen Flasche sich selbst überlassen.

Nach einigen Stunden wird die Lösung gelb und setzt Schwefelkrystalle ab. Nach längerer Zeit (etwa einer Woche) erhält man, infolge Abdunsten des Lösungsmittels, ein Krystallgemenge, aus welchem bei Einhalten der Arbeitsbedingungen des vorhergehenden Versuches neben Schwefel dasselbe Methyläthylketoximcarbanilid isoliert wird, das durch Krystallform, Schmelzpunkt und Elementaranalyse identifiziert wurde.

0,2126 g Subst.: 0,5012 g CO_2, 0,1323 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 64,10	H 6,81
	Gef. „ 64,25	„ 6,90

Ausbeute: 5 g Carbanilido-methyläthylketoxim und 1,02 g Schwefel (83 % zersetzte Thioschwefelsäure).

c) Reaktion in alkoholisch-alkalischem Medium

Der Zweck dieses Versuches war, die bei der Autoxydation des Additionsproduktes intermediär gebildete Thioschwefelsäure als Kalisalz zu fassen.

Ein äquimolekulares Gemisch von 1 g Oxim und 1,5 g Phenylsenföl wird in Alkohol (96 %) gelöst; man fügt 0,5 g KOH (in 10 ccm Alkohol und ein wenig Wasser gelöst) hinzu.

Die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an und nach einigen Stunden (4—5 Stunden) setzen sich farblose Krystalle ab.

Nach 24 Stunden wird abfiltriert. Gewaschen und mit Äther getrocknet, es zeigen sich die Krystalle von anorganischer Beschaffenheit.

Ihre wäßrige Lösung zeigte sämtliche Reaktionen der Thioschwefelsäure. Das erhaltene Salz war somit Kaliumthiosulfat.

Eine Abscheidung von Schwefel trat anfangs nicht ein. Zu der vom Kaliumthiosulfat abfiltrierten alkoholisch-alkalischen Lösung fügt man Wasser hinzu; nach 24 Stunden scheidet sich das gleiche Carbanilidooxim ab (Schmp. 135°), wie vorher. Daneben auch eine kleine Menge Schwefel.

In der wäßrig-alkoholischen Lösung ist nach Abtrennung der Carbanilidoverbindung und des Schwefels, nachdem man die Reste organischer Verbindungen mit Chloroform entfernt hat, auch schweflige Säure nachgewiesen (Bildung von unlöslichem $SrSO_3$ und charakteristische Färbung mit $Fe(CN)_5(NO)Na_2$).

Durch diesen Versuch in alkalischer Lösung ist die intermediär bei der Autoxydation von Thiocarbanilido-Ketoximen entstehende Thioschwefelsäure sowie deren Spaltungsprodukte: $S_2O_3H_2 = SO_3H_2 + S$, nachgewiesen.

d) Um zu sehen, ob auch hier der Autoxydationsvorgang von Nebelbildung- und Oxyluminescenzerscheinungen, wie sie von M. Delépine[1]) bei anderen Autoxydationsvorgängen beobachtet wurden, begleitet ist, haben wir mit diesem Ketoxim,

[1]) Bull. soc. chim. **31**, 762 (1922).

das uns in größerer Menge zur Verfügung stand, folgenden Versuch unter den von Delépine angegebenen Bedingungen angesetzt:

Wir stellten ein äquimolekulares Gemisch von Oxim und Phenylsenföl in Benzol her. Ein mit dieser Lösung getränkter Streifen Filtrierpapier wurde in einen 5-Literkolben (auf dessen Boden sich einige Tropfen Wasser befanden) aufgehängt und im dunklen Zimmer beobachtet. Obgleich dieser Versuch mehrmals ausgeführt wurde, konnte man weder Oxyluminescenzerscheinungen noch Nebelbildung beobachten.

e) Die Reaktion in der Wärme

Phenylsenföl und Methyläthylketoxim reagieren mit oder ohne Verdünnungsmittel in der Wärme im allgemeinen heftig. Das Reaktionsprodukt ist eine viscose, braune Flüssigkeit, aus der man Thiocarbanilid, und neben Schwefel zuweilen die Carbanilidoverbindung gewinnen kann. Wenn die Reaktion in einem mit Entwicklungsrohr versehenen Probierglas ausgeführt wurde, so ist auch die COS-Bildung nachgewiesen worden (Tab. A, VI, VII und II—V). Die Einwirkung ist demnach mit diesem Ketoxim beim Erwärmen teilweise eine ähnliche wie mit Aldoximen, nur mit dem Unterschiede, daß bei dem Ketoxim auch Carbanilidoketoxim sich bildet, was bei Aldoximen nicht der Fall ist.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir ausgeführt haben, führen wir die folgenden an:

Ein äquimolekulares Gemisch von 3,4 g Phenylsenföl und 2,2 g Oxim wird in einem Reagenzrohr bis zum Beginn der Reaktion erwärmt; diese setzt sich unter starker Wärmeentwicklung weiter fort. Man erhält nach einigen Stunden eine zähe braune Flüssigkeit, die zu einer klebrigen Masse zusammenbäckt.

Durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Wasser und Krystallisieren gewinnt man außer Schwefel, Thiocarbanilid sowie eine kleine Menge des bei früheren Versuchen erhaltenen Carbanilidomethyläthylketoxim (Schmp. 135°). Da das Thiocarbanilid bei Ketoximen zum ersten Male erhalten war, wurde es auch durch die Stickstoffbestimmung identifiziert.

0,1330 g Subst.: 14,1 ccm N_2 (14, 760 mm).

$C_{13}H_{12}N_2S$ Ber. N 12,28 Gef. N 12,35

Ein äquimolekulares Gemisch von 7,5 g Phenylsenföl und 4,6 g Oxim in Toluol gelöst, wird im Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Lösung wird zwar gelb, aber findet keine Reaktion statt. Erhitzt man langsam über freier Flamme, so setzt sich die Reaktion — einmal eingeleitet — wie im vorhergehenden Falle von selbst fort. Man erhält wiederum eine zähe braune Masse, in der sich große Thiocarbanilidkrystalle abscheiden, die man mechanisch abtrennen kann. Durch die früher erwähnte Behandlung mit Alkohol und Wasser kann man außer Schwefel und Thiocarbanilid eine kleine Menge Carbanilidomethyäthylketoxim (Schmp. 135°) isolieren. Versuche zur Isolierung des vermutlich auch gebildeten Oxims sind schwerlich auszuführen.

f) Reaktion mit o-Tolylsenföl

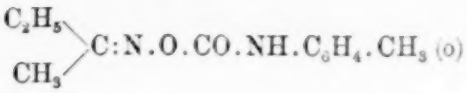
Ein äquimolekulares Gemisch von 0,9 g Methyläthylketoxim und 1,5 g o-Tolylsenföl wird auf einem Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Das anfangs homogene und farblose Gemisch nimmt eine gelbe Färbung an; nach 2 Tagen setzen sich Schwefel sowie farblose Krystalle ab.

Die Reaktion geht jedoch langsamer als mit Phenylsenföl vor sich; nach 8 Tagen nimmt man noch den durchdringenden Geruch des Senföls wahr. Nach diesem Zeitraum wird das Reaktionsprodukt, das aus Schwefel und farblosen — mit Öl verunreinigten — Krystallen besteht, auf einer porösen Platte abgepreßt und mit Äther ausgewaschen.

Das Produkt wird mit kaltem Alkohol behandelt und die Lösung vom Schwefel abfiltriert. Beim Hinzufügen von Wasser zum Filtrat erhält man einen krystallinen Niederschlag, der nach Abpressen auf einem Tonteller bei 125–130° schmilzt. Nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkoholwassergemisch (2 : 1) zeigt das gereinigte Produkt merkwürdigerweise den Schmp. 80°.

In Analogie mit dem Reaktionsverlauf mit Phenylsenföl und auf Grund der Stickstoffbestimmung ergibt sich, daß das erhaltene schwefelfreie Produkt Carbo-o-toluido-methyläthylketoxim ist:



das bisher unbekannt war.

0,1936 g Subst.: 21,6 ccm N_2 (22°, 752 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 12,72 Gef. N 12,44

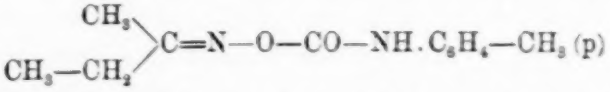
Das erhaltene Carbo-o-toluidid hat ein dem Carbanilidomethyläthylketoxim ähnliches Aussehen. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 sehr leicht löslich, aber in Wasser unlöslich.

g) Die Reaktion mit p-Tolylsenföl

Eine ätherische Lösung von molekularen Mengen Methyläthylketoxim (4 g) und p-Tolylsenföl (6,5 g) wurde in einem mit Kork und kurzem Glasrohr versehenen Erlenmeyerschen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Einwirkung tritt langsam ein. Nach 2 Tagen ließ die abgedunstete ätherische Lösung ein gelbes, zähes Öl mit ausgeschiedenen Schwefelkrystallen zurück. Man gab Aceton hinzu, filtrierte vom Schwefel ab und goß die Lösung auf ein großes Uhrglas. Das nach Abdunsten des Acetons zurückbleibende Öl schied wiederum farblose prismatische Krystalle ab, deren Menge sich allmählich vergrößerte. Nach einigen Tagen erhielt man durch Behandeln mit kaltem Alkohol, Filtrieren vom Schwefel und Hinzufügen von Wasser zum Filtrat einen Niederschlag, der wiederholt umkrystallisiert aus wäßrigem Alkohol den Schmp. 146—147° zeigte.

Dies Reaktionsprodukt bildet farblose, glänzende, in organischen Solventien leicht lösliche Nadeln (unter dem Mikroskop lange, dünne, prismatische Krystalle).

Der Stickstoffbestimmung zufolge und in Analogie mit dem Reaktionsverlauf der vorherigen Ketoxime ist das erhaltene Produkt als Carbo-p-toluido-methyläthylketoxim



anzusprechen, das, soviel wir wissen, bisher noch unbekannt war.

0,1264 g Subst.: 15 ccm N_2 (26°, 756 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_2$ Ber. N 12,72 Gef. N 13,03

Dasselbe Carbo-p-toluidoderivat wurde auch bei einem Versuch erhalten, wo zu der alkoholischen Lösung der Reaktionssubstanzen auch einige Tropfen einer wäßrigen 20prozent. Kalilauge hinzugefügt waren.

In diesem Falle wurde gleichzeitig eine beträchtliche Beschleunigung der Autoxydation nachgewiesen. Die Ausscheidung von Schwefel und dann von farblosen Krystallen (Carbo-p-toluidoderivat) begann schon nach etwa 12 Stunden.

3. Diäthylketoxim und Phenylsenföl

Dieses Oxim wurde nach den Vorschriften von R. Scholl[1]) dargestellt.

Eine ätherische Lösung, die 4,4 g (1 Mol) Oxim und 6 g (1 Mol) Senföl enthält, wird in einem offenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach ungefähr 12 Stunden scheiden sich aus der Lösung Schwefel und an der Gefäßwandung farblose Krystalle aus. Man gießt die Lösung auf ein großes Uhrglas, um eine größere Oberfläche der Lufteinwirkung darzubieten.

Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das außer Schwefel farblose Krystalle enthält, deren Menge sich nach Ablauf einer Woche nicht mehr vermehrte, obgleich man verschiedene Lösungsmittel zur Herabsetzung der Viscosität des Öles hinzugab. Durch Behandeln des Krystallgemenges mit Alkohol wurde vom ungelösten Schwefel filtriert. Durch Wasser wurde aus dem Filtrat ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der auf Tonteller mit Äther gewaschen und getrocknet, im rohen Zustande nach vorangehendem, bei 98° beginnendem Sintern den Schmp. 128° zeigte. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol–Acetongemisch sowie weiteren Umkrystallisationen aus Alkohol–Wassergemisch (2 : 1) erhält man farblose, bei 96—98° schmelzende Krystalle, die ein dem Carbanilido-methyläthylcetoxim ähnliches Aussehen haben. Unter dem Mikroskop: dünne, verästelte und zu Büscheln gruppierte Nadeln. (Herabsetzung des Schmelzpunktes wie bei f) S. 302.)

---

[1]) Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Oxime, Diss. Basel 1890; Ber. 21, 509 (1888).

Auf Grund der Elementaranalyse und der früher gemachten Erfahrungen ergibt sich, daß dieses Produkt Carbanilido-diäthylketoxim ist,

$$(C_2H_5)_2C{:}NO.CO.NH.C_6H_5,$$

das bisher noch unbekannt war.

0,1459 g Subst.: 0,3489 g CO_2, 0,0941 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 65,45	H 7,27
	Gef. „ 65,21	„ 7,24

Ausbeute: 2,46 g Carbanilido-diäthylcetoxim, das sind 25% der Theorie.

4. Methylpropylketoxim und Phenylsenföl

Dieses Oxim wurde nach der Vorschrift von Beckmann dargestellt.[1])

Ein äquimolekulares Gemisch von 6 g Oxim und 8 g Phenylsenföl wird in Äther gelöst und in einer offenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden tritt eine gelbe Färbung und eine Ausscheidung von Schwefel ein. Nach Verdunsten des Äthers bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das octaedrische Schwefelkristalle sowie farblose Prismen vom Aussehen der anderen Carbanilidoverbindungen aufweist. Wenn man auf gleiche Art nach 8 Tagen wie bei den vorangegangenen Versuchen verfährt, erhält man ein krystallines Produkt vom Schmp. 146°, das seiner Entstehung und dem Stickstoffgehalt nach Carbanilidomethylpropylketoxim ist:

$$\begin{array}{l} CH_3{-}C{:}NO.CO.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

5. Methylisobutylketoxim und Senföle

a) Methylisobutylketoxim

Was dieses Oxim anbetrifft, so haben wir in der uns erreichbaren Literatur nur die Angabe von Lassieur[1]) über den Siedepunkt finden können.

Wir verfuhren wie folgt: Man löst 25 g Keton in 60 ccm Alkohol (96%), fügt 25 g salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, und nach und nach eine wäßrige Lösung von 18 g NaOH hinzu.

Das Gemisch erwärmt sich von selbst und es trennt sich eine obere ölige Schicht ab. Man überläßt die Mischung während zweier Tage bei gewöhnlicher Temperatur, und verjagt dann durch Destillation einen Teil des Alkohols. Der Rückstand wurde nach Hinzugabe von Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Extrakt wurde, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet war, fraktioniert, indem man die Anteile, die zwischen 170—176° übergingen, sammelte. Dieses Destillat ging, nochmals rektifiziert, bei 175° (dem von Lassieur angegebenen Siedepunkt) fast völlig über. Methylisobutylketoxim ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, der dem des Methyläthylketoxims ähnelt, und folgende Konstanten besitzt:

$$\text{Sdp.} = 175°, \quad d_4^{17} = 0{,}8935, \quad n_D^{20} = 1{,}456.$$

Ausbeute: 77% der Theorie.

b) Methylisobutylketoxim und Phenylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 5 g Oxim und 6 g Phenylsenföl wird in Benzol unter Zugabe von wenig Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach 2 Tagen wird die Lösung schwach gelb; erst nach 24 Stunden tritt eine Abscheidung von Schwefel ein. Nach Verdunsten des Lösungsmittels in einer Schale hinterbleibt eine krystalline Masse, die mit einem Öle von charakteristischem Geruche durchtränkt ist. Diese Krystallmasse wird auf einem Tonteller getrocknet, zur Entfernung des anhaftenden

---

[1]) A. Lassieur, Hydrogénation calalytique de l'aceton, Compt. rend. **156**, 796; Chem. Zentralbl. I, **1913**, S. 1583.

Öles mit Äther gewaschen und in kalten Alkohol gebracht. Man filtriert vom Schwefel ab, zum Filtrat fügt man kochendes Wasser bis zur Trübung hinzu.

Nach einigen Stunden scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 117° ab, die das gewöhnliche Aussehen der Oximcarbanalide haben. Unter dem Mikroskop zeigt dieses Carbanilidoxim lange, feine, zu Büscheln gruppierte Nadeln. Nach zwei Umkrystallisationen aus Wasser-Alkohol ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Der Entstehung und dem C- und H-Gehalte nach stellt das Produkt vom Schmp. 117° Carbanilido-methylisobutylketoxim vor:

$$(CH_3)_2—CH.CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=NO.CO.NH.C_6H_5,$$

das bisher auch unbekannt war.

0,1419 g Subst.: 0,3477 g CO_2, 0,0974 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 66,62	H 7,69
	Gef. „ 66,82	„ 6,66

Die Ausbeute an Autoxydationsprodukt beträgt 2 g (20 % der Theorie) und 0,45 g Schwefel (64 % zersetzter Thioschwefelsäure: 2 Mol. Oxim + 2 Mol. Senföl → Thioschwefelsäure → S).

c) Reaktion in alkoholisch-alkalischem Medium

Um die Thioschwefelsäure auch hier zu fassen, werden molekulare Mengen (5.8 g Methylisobutyloxim und 6,8 g Phenylsenföl) in 20 ccm Alkohol gelöst und 1 g KOH (das in 15 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser aufgelöst wurde) hinzugegeben. Nach 4 Stunden kann man Kaliumthiosulfatkrystalle durch Filtration abtrennen. Wenn man zum alkoholisch-alkalischen Filtrat Wasser hinzufügt, erhält man die oben beschriebene Carbanilidoverbindung vom Schmp. 117°. Hierbei findet keine gleichzeitige Schwefelabscheidung statt, aber aus dem wäßrig-alkoholischen Filtrat der Carbanilidoverbindung ließ sich nach 24 Stunden eine geringe Menge Schwefel gewinnen (aus Thiosulfatzersetzung herrührend). Dieser Versuch beweist wiederum, daß das alkalische Medium die Autoxydation beschleunigt und daß sich tatsächlich Thioschwefelsäure intermediär bildet.

d) Die Reaktion mit o-Tolylsenföl

Wenn man hierbei in ätherischer Lösung, sonst aber wie mit Phenylsenföl arbeitet, erhält man das bisher unbekannte Carbo-o-toluidomethylisobutylketoxim:

$$(CH_3)_2.CH.CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3\,(o)$$

in schönen, seidigen Nadeln vom Schmp. 184°.

0,1491 g Subst.: 14,8 ccm N_2 (22°, 746 mm).

$C_{14}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 10,97

6. Acetophenonoxim und Senföle

Dieses Oxim wurde nach der Vorschrift von A. Jonny[1]) dargestellt. Die Ausbeute ist fast theoretisch, wenn man einen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin ($1^1/_2$ Mol.) anwendet und die Reaktionsdauer verlängert (4—5 Tage).

a) Die Reaktion mit Phenylsenföl

Die Einwirkung dieses Oxims auf Phenylsenföl erfolgt am vorteilhaftesten in ätherischer Lösung. Die Reaktion, die in diesem Lösungsmittel ziemlich rasch erfolgt, tritt bei den anderen (Benzol, Toluol, CCl_4) viel langsamer ein. Beim Tetrachlorkohlenstoff findet sogar nach 12 Tagen keine nennenswerte Schwefelabscheidung (den Beginn der Reaktion anzeigend) statt.

Man löst 12 g Oxim und 12 g Senföl in Äther und überläßt das Gemisch in einer offenen Erlenmeyerschen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst.

Nach ungefähr 24 Stunden färbt sich die Lösung intensiv gelb und scheidet Schwefel ab. 5 Tage später gießt man die Lösung auf ein großes Uhrglas; der Äther hinterläßt beim Verdunsten eine viscose Flüssigkeit mit Acetophenongeruch, in welcher sich octaedrischer Schwefel und farblose Krystalle befinden. Das nach einiger Zeit sich vermehrende Krystallgemenge wird auf einen Tonteller gebracht und mit sehr wenig Äther zur Entfernung von Ölspuren ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Produkt in einem Becher mit kaltem Alkohol behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefels fügt man

[1]) Ber. 15, 2781 (1882).

Wasser zum Filtrat; der gebildete Niederschlag wird mehrmals aus einem Alkohol–Wassergemisch umkrystallisiert, bis die qualitative Prüfung keinen Schwefel mehr anzeigt und der Schmelzpunkt konstant bleibt. Man erhält lange prismatische Krystalle, die bei 131,5° schmelzen.

Analog mit den vorangegangenen Fällen und in Berücksichtigung der Elementaranalyse ist dieses Produkt höchstwahrscheinlich das entsprechende, schon bekannte Carbanilidooxim, nämlich Carbanilido-acetophenonoxim:

$$CH_3—C(C_6H_5)=N.O.CO.NH.C_6H_5$$

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt aber höher als der von H. Goldschmidt angegebene (126°).[1])

0,1807, 0,1834, 0,1562 g Subst.: 0,4759, 0,4727, 0,4023 g CO_2, 0,0886, 0,0876, 0,815 g H_2O. — 0,2661 g Subst.: 22,5 ccm N_2 (19°, 754 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$

Ber.	C 70,86	H 5,46	N 11,00
Gef.	„ 70,76, 70,24, 70,24	„ 5,48, 5,32, 5,83	„ 10,74

Ausbeute: 8,3 g Carbanilidoverbindung, also 37 % der Theorie und 0,42 g Schwefel (64 % der Theorie).

b) Die Reaktion mit o-Tolylsenföl

Eine ätherische Lösung von 7 g Oxim und 8 g o-Tolylsenföl wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Reaktion mit diesem Senföl geht sehr langsam vor sich. Nach 3 Tagen ist kaum eine Abscheidung von Schwefel zu konstatieren.

Die ätherische Lösung hinterläßt, auf ein Uhrglas gegossen, ein sehr zähes Öl, das von Zeit zu Zeit zur Herabsetzung der Viscosität mit Alkohol verdünnt wird, um die Krystallisation der Reaktionsprodukte zu erleichtern.

Nach einer Woche scheiden sich neben Schwefel noch ährenförmig gruppierte prismatische Krystalle ab. Das abfiltrierte Krystallgemenge wird nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol gelöst. Die aus dieser Lösung nach Verdunsten erhaltenen Krystalle stellen, nochmals umkrystalli-

[1]) Ber. **22**, 3001 (1889).

siert, lange, seidige Prismen vom Schmp. 109° dar. Der Stickstoffgehalt entspricht dem Carbo-o-toluidoacetophenonoxim:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3\,(o),$$

bisher noch unbekannt.

0,1710 g Subst.: 15,2 ccm N_2 (21°, 751 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,40 Gef. N 9,95

Ist in organischen Lösungsmitteln weniger löslich als die vorigen mit Phenylsenföl dargestellten Carbanilidooxime. Wird aus Benzol durch Ligroin, besonders nach dem Reiben, krystallinisch gefällt. Unter dem Mikroskop: kleine, farblose, hauptsächlich radial-sternförmig und teilweise zu Büscheln gruppierte Nadeln.

Ausbeute: 3 g Autoxydationsprodukt.

c) Die Reaktion mit p-Tolylsenföl

Eine ätherische Lösung von 7 g Oxim und 8 g frisch dargestelltes p-Tolylsenföl wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach einer Woche beginnt die intensiv gelbrote Flüssigkeit Schwefelkrystalle und prismatische Nadeln abzuscheiden.

Das Reaktionsprodukt wird nach Verdunsten des Lösungsmittels in der Kälte in einem Aceton–Alkoholgemisch gelöst. Der Schwefel wird abgetrennt.

Beim Hinzufügen von kochendem Wasser zum Filtrat fällt die Carbanilidoverbindung aus. Dieses Rohprodukt im Alkohol–Wassergemisch (2:1) gelöst, mit Tierkohle entfärbt, gab nach dreimaligem Umkrystallisieren aus demselben Gemisch farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 126°. Im Stickstoffgehalt entsprechen sie dem bisher unbekannten Carbo-p-toluidoacetophenonoxim

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=NO.CO.NH.C_6H_4.CH_3\,(p)$$

0,1450 g Subst.: 13 ccm N_2 (21°, 751 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,40 Gef. N 10,02

Auch dieses Produkt ist in Alkohol, Benzol und Äther schwerer löslich als die anderen Oximcarbanilide.

Die Ausbeute an Autoxydationsprodukt beträgt 4 g.

d) Die Reaktion mit Allylsenföl

Die Einwirkung dieses Senföls auf Aldoxime (Benzaldoxime) sowie auf Ketoxime (Methyläthylketoxim, Acetoxim und Acetophenonoxim) ergibt viscose Öle mit Senfölgeruch, die nach einiger Zeit zu glasigen Massen erstarren, aus denen sich nur Schwefel isolieren läßt.

Alle Versuche, ein krystallisiertes Produkt zu isolieren, sind gescheitert. Die Ausscheidung von Schwefel beweist aber, daß auch hier Autoxydationen stattfinden.

7. Resacetophenonoxim und Phenylsenföl

Um zu erfahren, ob auch bei den Ketoximen wie bei dem Salicylaldoxim die phenolischen Hydroxylgruppen nicht in Reaktion treten, haben wir Phenylsenföl auf Resacetophenonoxim einwirken lassen.

Resacetophenon wurde nach der Vorschrift von Nencki und Silber[1]) und das Oxim nach der Angabe von Wechsler[2]) dargestellt.

Indem man in gleicher Weise wie beim Acetophenonoxim verfährt, erhält man aus 3 g Oxim und 2 g Phenylsenföl nach einer Woche neben Schwefel, ein in schwach gelben Nadeln krystallisiertes Produkt, das bei 118—120° schmilzt. Der Stickstoffgehalt entspricht dem bislang unbekannten Carbanilidoresacetophenonoxim:

$$C_6H_3(OH)_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=NO.CO.NH.C_6H_5$$

0,1260 g Subst.: 11 ccm N_2 (23°, 748 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 9,80 Gef. N 9,62

Ebenso wie beim Salicylaldoxim reagiert auch hier nur die Oximgruppe, aber nicht die phenolischen Hydroxyle.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 147 (1881).

[2]) Monatsh. **15**, 239 (1894).

Die Versuche, die bei der Ausführung der Reaktion im Verhältnis vom 3 Mol Phenylsenföl auf 1 Mol Oxim gemacht wurden, haben zu dem gleichen Ergebnis geführt. Beim Aufbewahren zersetzt sich nach einigen Tagen das Carbanilidoresacetophenonoxim vom Schmp. 118—120°, indem sich ölige Tropfen von Anilin bilden. Der feste Zersetzungsrückstand besitzt nach Auswaschen mit Äther und Abpressen auf einem Tonteller den Schmelzpunkt vom Resacetophenonoxim (198°). So scheint der Zerfall infolge einer dem noch vorhandenem Wasser zu dankenden Hydrolyse stattgefunden zu haben:

$$CH_3—\underset{\displaystyle C_6H_3(OH)_2}{\underset{|}{C}}=NO.CO.NH.C_6H_5 + HOH = CH_3—\underset{\displaystyle C_6H_3(OH)_2}{\underset{|}{C}}=NOH + CO_2 + NH_2C_6H_5$$

Wegen der geringen Ausbeute an diesem Produkt konnte nicht nachgeprüft werden, ob das vollkommen getrocknete Präparat längere Zeit haltbar ist.

Bei einem anderen Versuch wurde festgestellt, daß o-Tolylsenföl auf Resacetophenonoxim nicht einwirkt. Das entspricht der Erfahrung, daß die Einwirkung des o-Tolylsenföls allgemein weniger energisch ist und daß auch Resacetophenonoxim mit Phenylsenföl träger reagiert.

8. Benzophenonoxim und Phenylsenföl

Eine ätherische Lösung von 8 g Oxim und 5,5 g Senföl wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach einigen Stunden nimmt die Lösung gelbe Farbe an. 24 Stunden später beobachtete man eine Ausscheidung von Schwefel sowie prismatische Nadeln. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels fügt man zum Reaktionsprodukt Äther hinzu und filtriert. Auf dem Filter bleibt ein Kristallgemenge zurück. Aus diesem gewinnt man nach Behandeln mit Alkoholwassergemisch Schwefel und ein krystallinisches Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp. 176° zeigt. Dieser ist identisch mit dem Schmelzpunkte von Carbanilidobenzophenonoxim, das zuerst von H. Goldschmidt[1]) aus Benzophenonoxim und Phenylisocyanat erhalten wurde. Die Analyse bestätigte die Identität beider Produkte.

[1]) Ber. 22, 3103 (1889).

0,1325 g Subst.: 0,3693 g CO_2, 0,0616 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 75,94	H 5,07
	Gef. „ 76,09	„ 5,20

Ausbeute: 3 g Oximcarbanilid, also 23% der Theorie.

9. Tetramethyldiaminobenzophenonoxim

reagiert weder in der Kälte noch in der Wärme mit Senfölen. Ein Gemisch von 2,5 g Oxim und 1,5 g o-Tolylsenföl (in Alkohol gelöst) scheidet selbst nach 2 Monaten das unveränderte Oxim aus. Eine Einwirkung trat auch mit Phenylsenföl nicht ein.

10. Methyl-p-tolylketoxim und Phenylsenföl

Dieses Oxim wurde nach den Angaben von Wiedemann-Bladin[1]) dargestellt.

Eine alkoholische Lösung von 3,1 g Oxim und 3 g Phenylsenföl wird bei gewöhnlicher Temperatur in einem offenen Gefäß sich selbst überlassen. Nach 13 Stunden scheidet sich Schwefel aus.

Die auf ein Uhrglas gegossene Lösung hinterläßt nach Verdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das im Geruch an das ursprüngliche Keton erinnert. Dieses Öl schied zuerst am Rande des Uhrglases eine geringe Menge farblose prismatische Krystalle aus und krystallisierte erst nach 14 Tagen durch seine ganze Masse hindurch. Nach Behandlung mit Alkohol und Wasser konnten außer Schwefel prismatische Krystalle durch Spuren von Öl verunreinigt, abgetrennt werden.

Die Krystalle zeigen nach Auswaschen mit Äther und Ligroin und Umkrystallisieren aus Alkoholwassergemisch den Schmp. 112°, der nach erneuten Umkrystallisationen sich nicht mehr ändert. Angesichts ihrer Bildungsweise und ihres Stickstoffgehaltes bestehen diese Krystalle aus Carbanilidomethyl-p-tolylketoxim:

$$\begin{array}{l} CH_3—C{:}NO.CO.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

0,1484 g Subst.: 13,4 ccm N_2 (16°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,40 Gef. N 10,31

Die Ausbeute an diesem Autoxydationsprodukt ist sehr gering.

III. Versuche zur Modifikation der Autoxydationsvorgänge

a) Reaktion in Kohlendioxydatmosphäre

Um sicher den Einfluß der Luft bei den hier untersuchten Vorgängen klar an den Tag zu legen, wurden Phenylsenföl und Methyläthylketoxim in einer CO_2-Atmosphäre in Einwirkung gebracht.

7 g Methyläthylketoxim, durch wiederholte Destillation gereinigt (Sdp. 149—151°), wurden in 20 ccm mit Chlorcalcium getrocknetem Benzol gelöst und 13,5 g Phenylsenföl (in 10 ccm Benzol gelöst) hinzugefügt.

Das Lösungsgemisch wurde in einem kleinen Erlenmeyerkolben auf 5—8° abgekühlt und unter eine Exsiccatorglocke gesetzt, die Luft wurde durch Kohlensäure verdrängt und das Gemisch in CO_2-Atmosphäre längere Zeit stehengelassen.

Nach 5 Stunden war das Gemisch noch farblos, erst nach 19 Stunden nahm es eine gelbliche Färbung an und an der Wandung des Kölbchens setzten sich wenige farblose Krystalle ab. Erst nach 45 Stunden konnte man in der rotgewordenen Lösung Schwefelkrystalle beobachten.

Die Benzollösung wurde nach 3 Tagen filtriert. Man trennte auf diese Weise vorläufig 0,7 g Schwefel ab.

Das Filtrat hinterließ nach Verdunsten des Lösungsmittels ein unangenehm riechendes Öl, in dem sich farblose Krystalle und Schwefel langsam abschieden. Man behandelte das Krystallgemenge mit kaltem Alkohol und trennte noch 0,4 g Schwefel durch Filtration ab. Beim Hinzufügen von Wasser zum Filtrat schied sich ein krystalliner Niederschlag aus. Nachdem er getrocknet und auf Tonplatte mit Äther ausgewaschen, wurde aus einem Alkoholwassergemisch mehrmals umkrystallisiert.

Man erhielt lange farblose Prismen vom Schmp. 135°, der mit dem des Carbanilidomethyläthylketoxims identisch ist. (Auch

durch Mischprobe kontrolliert.) Obschon dieser Versuch nicht unter ganz strengem Luftabschluß ausgeführt war, zeigte er doch genügend, daß bei verminderter Lufteinwirkung die Reaktion beträchtlich verlangsamt wird.

Die Schwefelabscheidung (der sicher erkennbare Beginn der Reaktion) trat in diesem Versuch erst nach 45 Stunden ein, bei vollkommener Luftgegenwart aber, schon nach einigen Stunden.

Indem auch in diesem Versuche dieselben Reaktionsprodukte (Schwefel und Ketoximcarbanilid) erhalten wurden wie bei unbeschränkter Luftgegenwart, folgt, daß die Einwirkung des Senföls auf Ketoxim denselben Verlauf nahm.

Andere Versuche um die Lufteinwirkung zu vermindern

Ein äquimolekulares Gemisch von Methyläthylketoxim und Phenylsenföl wurde ohne Lösungsmittel in eine kleine Krystallisierschale unter einen gut schließenden Exsiccator gesetzt und an der Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Erst nach 24 Stunden war eine geringe Abscheidung von oktaedrischen Schwefelkrystallen und in Rosetten gruppierten farblosen prismatischen Krystallen wahrnehmbar.

Nach dem Öffnen des Exsiccators trat in dem zähen, öligen Reaktionsprodukt in sehr kurzer Zeit (etwa 15 Minuten) eine sehr reiche Krystallabscheidung ein. Daraus wurde neben Schwefel dasselbe Additionsprodukt: Carbanilidomethyläthylketoxim (Schmp. 135°) erhalten.

Dieser Versuch zeigt ebenso wie der vorige (in CO_2-Atmosphäre) die Notwendigkeit der Luftgegenwart für den Verlauf der Reaktion.

b) Die Reaktion in zugeschmolzenem Rohr

Ein äquimolekulares Gemisch von Methyläthylketoxim und Phenylsenföl wurde in ein Glasrohr eingeschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden zeigt sich eine geringe Abscheidung von Schwefel und Carbanilidooxim. Die Reaktion hörte bald auf; nach 8 Tagen konnte man keine weitere Änderung des gelben Gemisches — das die Konsistenz von Honig aufweist — wahrnehmen.

Nachdem in der bei Aldoximen angegebenen Weise das Glasrohr in Verbindung mit einer kleinen, alkoholischen Silbernitrat enthaltenden Waschflasche gesetzt und geöffnet war, konnte man keine Gasentwicklung feststellen; im Gegenteil aber fand hier eine kleine Absorption statt. Der Inhalt des Rohres krystallisiert sofort nach dem Öffnen durch die ganze Masse hindurch. Aus derselben erhielt man wie früher außer Schwefel noch Carbanilidomethyläthylketoxim (Schmp. 135°).

Dieser Versuch hat erstens gezeigt, daß bei der Reaktion zwischen Senfölen und Ketoximen bei gewöhnlicher Temperatur keine Entwicklung von Kohlenoxysulfid auftritt, zum Unterschied von der Reaktion mit Aldoximen.

Gleichzeitig gibt die beim Öffnen des geschlossenen Glasrohres eingetretene Absorption einen Beweis dafür, daß die im Rohr eingeschlossene Luft durch die zwischen Senföl und Ketoxim stattgefundene Reaktion teilweise verbraucht war, daß also Autoxydation stattfand.

c) Reaktion in Gegenwart von Salpetersäure

Im Hinblick auf die von Storch[1]) erhaltenen Resultate, dem es gelang, bei der Oxydation von Thioharnstoff in Gegenwart von Salpetersäure ein intermediäres Disulfid als Nitrat zu isolieren, haben wir Versuche ausgeführt, um zu erfahren ob auch bei der Senfölein wirkung auf Ketoxime etwa die entstehenden Disulfide als schwer lösliche Nitrate zu isolieren sein würden.

Indem wir äquimolekulare Gemische von Phenylsenföl und Methyläthylketoxim in Acetonlösung in Gegenwart von Salpetersäure ($d = 1{,}2$) und ein andermal in Gegenwart von alkoholischer Calciumnitratlösung einwirken ließen, wurden die früher angegebenen Reaktionsprodukte (S und Carbanilidomethyläthylketoxim) erhalten, ohne daß die Bildung von schwerlöslichen Disulfidnitraten zu beobachten gewesen wäre.

Dieses negative Ergebnis war auch zu erwarten, da schon das Nitrat des durch Oxydation von Thioharnstoffs erhaltenen stärker basischen Carboamidoimidodisulfids (Storch) sehr wenig beständig ist (vgl. S. 251).

---

[1]) Storch, Monatsh. 11, 458, 470 (1890).

IV. Senföle und Diketonoxime

Während die Oxime der einfachen Ketone im allgemeinen leicht mit Senfölen reagieren, treten die Monoxime der α-Diketone, weder in der Kälte noch in der Wärme, in Reaktion ein. Ein äquimolekulares Gemisch von Diacetylmonoxim (Kahlbaum) mit Phenylsenföl in ätherischer Lösung wird in einem offenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Die Lösung läßt nach einigen Wochen nach Verdunsten des Äthers unangegriffenes Oxim und Senföl zurück.

Auch beim Erhitzen bis zum schwachen Sieden tritt keine Reaktion ein.

Versuche mit α- und β-Benzilmonoxim

Ein äquimolekulares Gemisch von α-Benzilmonoxim[1]) und Phenylsenföl in Acetonäther gelöst, wird 9 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit scheidet sich durch Verdunsten des Lösungsmittels das unveränderte krystallisierte Oxim, durchtränkt von Senföl, aus.

Wenn man unter denselben Bedindungen mit β-Benzilmonoxim arbeitet, erhält man nach 10 Tagen ebenfalls das Oxim krystallisiert zurück, diesmal in langen Prismen mit Senföl durchsetzt. Schmelzpunkt nach Auswaschen 114°.

Beim Erwärmen von α- wie auch β-Benzilmonoxim mit Phenylsenföl in benzolischer Lösung am Rückflußkühler 2 Stunden lang, stellt man ebenso fest, daß keine Reaktion stattgefunden hat.

o-Tolylsenföl reagiert, wie zu erwarten war, ebensowenig mit den Diketonmonoximen. Desgleichen reagiert Dimethylglyoxim (Kahlbaum) weder in der Kälte noch bei längerem Erhitzen in Benzollösung mit Phenylsenföl.

V. Isonitrosolävulinsäure und Phenylsenföl

Da die α-Isonitrososäuren auch die —CO—C=NOH-Gruppe enthalten, haben wir Phenylsenföl auf α-Isonitrosolävulinsäure:

---

[1]) Nach den Angaben von V. Meyer und Auwers dargestellt, Ber. **22**, 543 (1889).

$$\left(\begin{matrix} CH_3-CO-C-CH_2-COOH \\ \| \\ NOH \end{matrix}\right)$$

einwirken lassen, um zu erfahren, ob auch hier das Ausbleiben einer Reaktion festzustellen sei.

Diese Säure wurde durch Nitrosierung von Acetylbernsteinsäure[1]) nach dem Verfahren von Karl Thal[2]) dargestellt.

Eine kleine Menge dieser Säure (0,5 g) wird in einem Alkoholäthergemisch gelöst und mit der berechneten Menge von Phenylsenföl (0,46 g) versetzt. Das Ganze überläßt man bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst.

Nach 24 Stunden scheidet sich durch teilweise Verdunstung des Lösungsgemisches unangegriffene Isonitrosolävulinsäure, die mit Senföl durchtränkt ist, ab.

Diese Säure verhält sich also Senföl gegenüber in gleicher Weise wie die Monoxime von Diketonen.

Die Reaktion wurde nicht in der Wärme ausgeführt, weil sich in diesem Falle die Säure zu Diacetylmonoxim führt[3]), das nicht mit Senföl reagiert.

VI. Benzhydroxamsäure und Phenylsenföl

Weil bei Isonitrosoketonen (Ketonmonoximen) das Ausbleiben der Reaktionsfähigkeit mit Senfölen nachgewiesen worden ist, wurde untersucht ob auch bei anderen gemischten die Oximgruppe besitzenden Funktionen die Reaktion ausblieb. In dieser Hinsicht wurde die Einwirkung des Phenylsenföls auf Benzhydroxamsäure[4]) untersucht.

Folgende Versuche haben gezeigt, daß eine Einwirkung der Senföle auch auf diese Säure

$$\left(C_6H_5-C\begin{matrix} NOH \\ OH \end{matrix}\right)$$

nicht eintritt.

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,2 g Benzhydroxamsäure und 1,2 g Phenylsenföl wurde in Ätheraceton gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 3 Tagen ist noch keine Veränderung eingetreten.

---

[1]) Joh. Spencer, Ann. Chem. **283**, 166 (1894).
[2]) Karl Thal, Ber. **25**, 1718 (1892).
[3]) V. Meyer u. P. Jacobsohn, **I**, II, 1178 (1913).
[4]) Die bekanntlich tautomer reagiert.

Nach 12 Tagen hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Öl von durchdringendem Senfölgeruch, in dem sich Krystalle der unveränderten Benzhydroxamsäure abgeschieden haben (Schmp. 124). Senföl hat also als Lösungsmittel gewirkt.

Bei einem anderen Versuch wurden molekulare Mengen von Säure und Phenylsenföl während einiger Minuten bis zum Sieden erhitzt und das Gemisch in eine Krystallisierschale gegossen. Es entstehen Krystallnadeln, die mit Phenylsenföl durchtränkt sind. Diese Krystalle, auf einer Tonplatte gewaschen, wurden aus kochendem Alkohol umkrystallisiert.

Der Krystallform, dem Schmelzpunkt und der Stickstoffbestimmung zufolge, sind die isolierten Krystalle als Diphenylharnstoff erkannt worden.

0,1264 g Subst.: 14,2 ccm N_2 (16°, 755 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O$ Ber. N 13,22 Gef. N 12,94

Die Bildung des Diphenylharnstoffs ist in unserem Versuche wohl einer intramolekularen Umlagerung der Benzhydroxamsäure, wie sie Stiglitz[1]) formuliert, zu verdanken.

Ia) $C_6H_5.C\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix} \rightarrow H_2O + C_6H_5.C\begin{matrix}O\\N=\end{matrix} \rightarrow C_6H_5.NCO$ (Phenylisocyanat)

oder

Ib) $C_6H_5-C(OH)(HO-N) \rightarrow HO-C(OH)(C_6H_5N) \rightarrow C_6H_5.N=C=O$

II $2\left[C_6H_5-N=C=O + H-OH\right] = \left[C_6H_5-NH-C(=O)-OH \;\; C_6H-NH-C(OH)=O\right]$

$\rightarrow (C_6H_5-NH)_2CO + CO_2 + H_2O$

Ch. Dewitt Hard[2]) hat aus Benzhydroxamsäure und Phenylisocyanat ein Additionsprodukt, beim Erwärmen aber wie bei unserem Versuche auch nur Diphenylharnstoff erhalten.

---

[1]) Stiglitz, Am. chem. Journ. **18**, 75 (1896).

[2]) Ch. Dewitt Hard, Reaction of phenylhydroxyures. Am. chem. Journ. **45**, 1485 (1923).

Über 5,6-5′,6′-Dibenzo-N,N′-dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazin

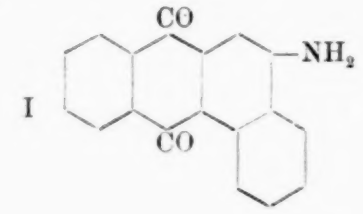
Von **Erw. Schwenk** und **Hans Waldmann**

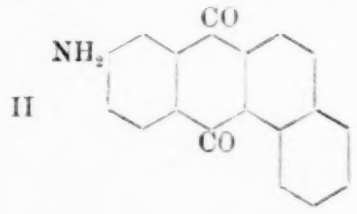
(Eingegangen am 27. September 1930)

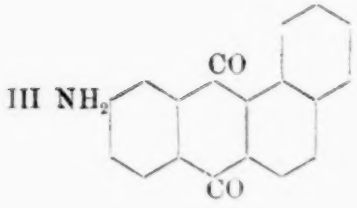
Seit der Entdeckung des N,N′-dihydroanthrachinonazins (Indanthrenblau) im Jahre 1901 ist eine Reihe von Abkömmlingen dieses schönen Farbstoffs beschrieben worden. Keines dieser Derivate hat aber einen Farbton gegeben, der von dem Blau des Grundkörpers stark abweicht.

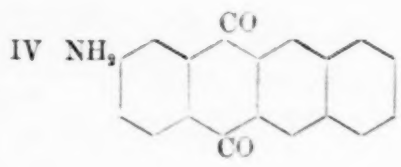
Es schien uns deshalb wertvoll, einen Versuch zu unternehmen, um durch Anfügung von Benzolringen an das Gerüst des Stammkörpers eine Verschiebung des Farbtons zu erreichen. Man konnte annehmen, daß die beabsichtigte Erweiterung des im N,N′-Dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazins vorliegenden Ringsystems in dem erwähnten Sinne eine Wandlung der blauen Farbe des Farbstoffs nach Grün hervorrufen würde, weil z. B. der blaue Indigo durch die gleiche Erweiterung seines Ringsystems in die verschiedenen Naphtindigos übergeht, die blaugrüne Färbung zeigen.

Als Ausgangsmaterial kamen für das gewünschte Ziel die folgenden Amine der Benzanthrachinonreihe in Betracht.



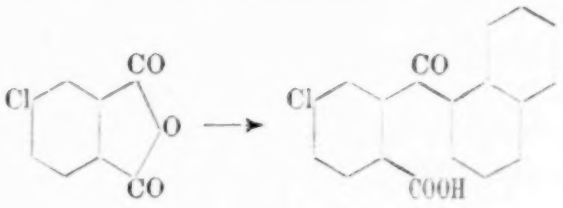




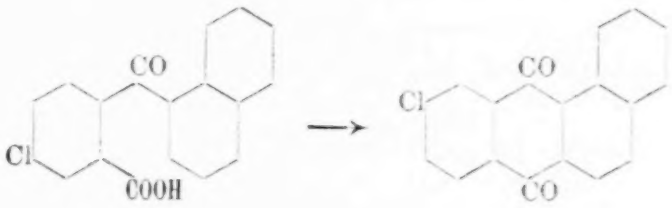


Das erste dieser Amine ist im D.R.P. 230455[1]) für die Herstellung von grauen Küpenfarbstoffen benutzt, aber nicht näher beschrieben worden.[2]) Wir konnten nach der üblichen Methode der Kalischmelze aus ihm keinen Indanthrenfarbstoff gewinnen. Das vierte der oben angeführten Amine konnte bisher nur in so geringen Mengen aus dem zugehörigen Chlorbenzanthrachinon erhalten werden, daß eine weitere Verarbeitung noch nicht möglich war.

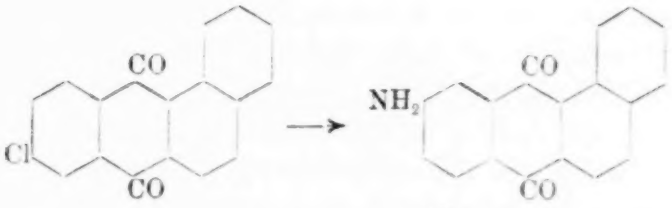
Ein Amin, dem eine der beiden Formeln II oder III zukommen muß, ist im D.R.P. 234917[3]) erwähnt, aber nicht näher gekennzeichnet worden. Wir wählten als Darstellungsweg die durch folgende Formeln gekennzeichnete Reaktionsreihe.



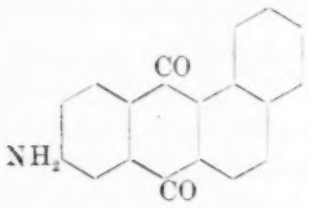
oder



oder



oder

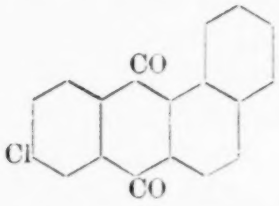


[1]) Frdl. Bd. X, S. 701.

[2]) Eine Beschreibung dieses sowie des Amins der Formel II oder III ist inzwischen in diesem Journ. [2] **127**, 206 (1930) gegeben worden (Waldmann).

[3]) Frdl. Bd. X, S. 584. Vgl. vorstehende Anmerkung.

Bei der Kondensation des durch Chlorieren in alkalischem Medium leicht zugänglichen 4-Chlorphthalsäureanhydrids mit Naphthalin erhielten wir ein wohl nicht einheitliches Rohprodukt, das die beiden möglichen Naphthoylchlorbenzoesäuren enthalten dürfte, und das wir als solches zur weiteren Verarbeitung benutzen konnten. Der Ringschluß dieser Rohsäure mit Hilfe von konz. Schwefelsäure macht keine Schwierigkeiten; er liefert aber nur schlechte Ausbeuten. Da bei dieser Reaktion immer große Mengen des Ausgangsmaterials in Sulfosäuren übergehen, so wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die eine der beiden Naphthoylchlorbenzoesäuren besonders leicht sulfiert wird, so daß das schließlich isolierte Chlorbenzanthrachinon wohl zum großen Teil recht einheitlich sein dürfte. Aus Versuchen, über die der eine von uns (Waldmann) noch berichten wird[1]), schließen wir, daß das Rohprodukt der Kondensation hauptsächlich das 2-Chlor-5,6-benzanthrachinon der Formel enthält

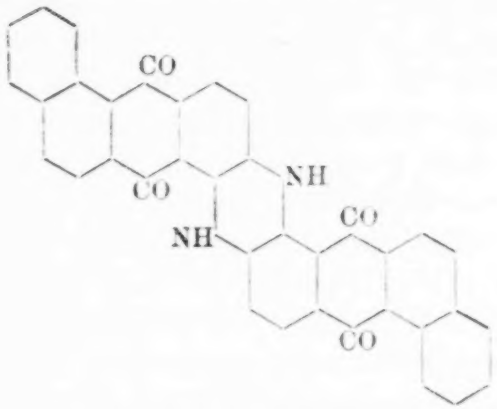


Aus dem rohen Chlorbenzanthrachinon läßt sich durch Umsetzung mit Ammoniak unter Druck leicht das zugehörige Aminoanthrachinon erhalten, das sich durch Verschmelzen mit Kali in üblicher Weise in den gesuchten Farbstoff überführen läßt. Man wird diesem auf Grund des vorstehend Angeführten wohl die Formel des 5,6-5′,6′-Dibenzo-N,N′-dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazins geben dürfen (vgl. S. 323).

Erwartungsgemäß zeigt der so gewonnene Farbstoff nach gehöriger Reinigung einen schönen, rein bläulichgrünen Farbton. In seinen Eigenschaften ist er ein völliges Analogon des N,N′-Dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazins. Wie dieses gibt er mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine Küpe von tiefblauer Farbe, die aber sehr leicht durch weitergehende Reduktion in ein schmutziges Braunviolett übergeht. Man muß annehmen,

[1]) Im Druck.

daß die blaue Küpe dem Dihydro-, die braunviolette dem Tetrahydrofarbstoff entspricht. Aus diesen Küpen zieht der Farbstoff mit der rein blauen Farbe der Dihydroverbindung auf die Baumwollfaser. Nur sehr langsam findet die Umwandlung dieser Reduktionsstufe auf der Faser in den eigentlichen



grünen Farbstoff statt. Durch Chloren auf der Faser geht die Färbung in ein gelbes Grün über, das dem Azin des Farbstoffs entspricht und das durch Behandlung mit verdünnter Hydrosulfitlösung wieder die ursprüngliche bläulichgrüne Färbung wiedergibt.

Der Farbstoff dürfte identisch sein mit dem im Beispiel 9 des D.R.P. 476811 beschriebenen, aber auf anderem Weg erhaltenen grünen Farbstoff.

Beschreibung der Versuche

2-Chlor-5,6-benzanthrachinon

49 g der rohen, nach dem D.R.P. 234917 dargestellten 2(1)-naphthoyl-4-chlorbenzoesäure werden unter Rühren in 460 g konz. Schwefelsäure eingetragen, die im Wasserbade auf 58 bis 60° Innentemperatur gebracht wurde. Es wird auf dieser Temperatur $1^1/_2$ Stunde gehalten und dann auf Eis geschüttet. Nach dem Absaugen wird zuerst mit Wasser und dann mit Sodalösung ausgekocht. Man erhält so 22 g eines feinen Pulvers von gelber Farbe, das einen Schmelzpunkt von etwa 160° zeigt, der durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig auf 222—223° gebracht wird.

0,2036 g Subst.: 0,1012 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 12,1 Gef. Cl 12,29

2-Amino-5,6-benzanthrachinon

4,8 g 2-Chlor-5,6-benzanthrachinon rein, werden mit 150 ccm technischer Ammoniaklösung und 2,4 krystallinem Kupferchlorid durch 20 Stunden auf 180° erhitzt. Am Schluß der Reaktion erhält man eine tief blaugrüngefärbte Lösung, in welcher das dunkelbraune Hauptprodukt in zum Teil schön krystallisierter Form abgeschieden ist. Mit Salzsäure fällt aus der ammoniakalischen Mutterlauge ein dunkelbrauner Niederschlag, der vorläufig nicht näher untersucht wurde und der wahrscheinlich das 1-Oxy-2-amino-5,6-benzanthrachinon vorstellt. Mit Ätzkali geschmolzen gibt der Körper, wie bei dieser Konstitution zu erwarten wäre, Ammoniak ab. Das filtrierte Hauptprodukt der Reaktion wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Xylol in reiner Form als orangerot gefärbte Nädelchen erhalten, die bei 283—285° schmelzen. In der Eisessiglösung erzeugt konz. Schwefelsäure oder Salzsäure Niederschläge der hellgelb gefärbten Salze, die in der Hitze in der Eisessiglösung gelöst werden und in der Kälte wieder ausfallen. Mit Wasser werden die Salze leicht hydrolysiert. In konz. Schwefelsäure löst sich das Amin mit grünlichgelber Farbe.

0,2255 g Subst.: 10,6 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,13 Gef. N 4,8

5,6-5′,6′-Dibenzo-N,N′-dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazin

2 g des 2-Amino-5,6-benzanthrachinons werden mit der gleichen Menge Kaliumacetat gut gemischt und bei etwa 250 bis 270° in 20 g geschmolzenes Ätzkali in kleinen Anteilen eingetragen. Bei jedem Zugeben färbt sich die Schmelze tiefblauviolett und das eingetragene Produkt verharzt. Erst wenn eine größere Menge des Aminokörpers eingetragen ist, erhält man eine glatte Schmelze von blauvioletter Farbe. Nach Beendigung der Operation löst man die erkaltete Schmelze in Wasser und bläst den Farbstoff mit Luft aus. Man filtriert die erhaltenen braunen Flocken und kocht sie mit Eisessig

so lange aus, als noch etwas in diesen übergeht. Der verbleibende Rückstand von schwärzlichgrüner Farbe wird nun mit Nitrobenzol ausgekocht und der nun schon viel reinere Farbstoff aus Chinolin umkrystallisiert. Sowohl in Nitrobenzol wie in Chinolin ist der Farbstoff nur sehr schwer löslich. Man erhält ihn nach mehrfachem Umkrystallisieren in schönen metallisch glänzenden Nädelchen. Er löst sich in alkalischem Hydrosulfit mit schön blauer Farbe, die außerordentlich leicht durch weitergehende Reduktion in ein mißfarbenes Braunviolett übergeht. Aus dieser Küpe färbt sich Baumwolle schmutziggrünblau an, welche Färbung bei der Behandlung mit verdünnter Essigsäure in ein reines Blau übergeht. Beim Liegen an der Luft oder beim Kochen mit einer sehr verdünnten Seifenlösung geht dieser Farbton in ein klares, bläuliches Grün über.

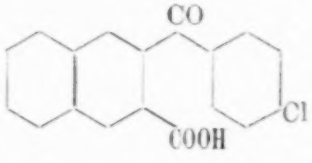
3,775 mg Subst.: 0,180 (0,177) ccm N (24° 761 mm).

$C_{36}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,39

Anhang

2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure

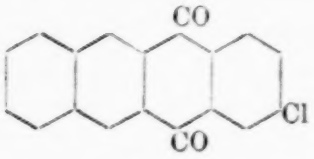
Ein Teil des 2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrids[1]) wird in zwei Teilen trocknem Chlorbenzol gelöst und mit 1,7 Teilen sublimiertem Aluminiumchlorid in der üblichen Weise durch Erhitzen im Wasserbade kondensiert. Man erhält nach der Aufarbeitung einen Gewichtsteil der neuen 2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man sie in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 215—220°. Ihr kommt die Formel zu



In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefroter Farbe auf und bleibt in dieser Lösung bis etwa 180° unverändert. Bei höherem Erhitzen tritt zwar Ringschluß ein,

[1]) Freund u. Fleischer, Ann. Chem. **399**, 215 (1913); **402**, 53, 67 (1913). Eine neue Methode zur Darstellung der 2,3-Naphthalindicarbonsäure wird demnächst veröffentlicht (Waldmann).

aber gleichzeitig wird das Molekül sulfiert, so daß auf diesem Wege das lineare 2-Chlor-6,7-benzanthrachinon nicht erhältlich ist. Der Ringschluß gelingt aber wenn man die Säure mit der $7\,^1/_2$fachen Menge an wasserfreiem Chlorzink unter Zusatz von etwas Eisessig $1\,^1/_2$ Stunden auf 200—250° erhitzt. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Soda erhält man einen grünlichen Rückstand, der beim Sublimieren das schön gelbgefärbte 2-Chlor-6,7-benzanthrachinon liefert von der Formel



Der Ringschluß kann auch durch Erhitzen der 2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure mit der gleichen Menge p-Toluolsulfochlorid bei 180° ausgeführt werden. Das 2-Chlor-6,7-benzanthrachinon gibt wie auch andere lineare Naphthanthrachinone keine rote Lösung mit alkalischem Hydrosulfit, sondern eine grüne.

Die Arbeiten zum Ausbau der Naphthanthrachinonreihe werden von dem einen von uns (Waldmann) fortgesetzt werden.

Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 127 und 128

Autorenregister

Andraschko, Emil, s. Hanns John **128**, 180, 190, 201, 211, 218, 223.

Arbusow, B. A. u. B. M. Michailow, Oxydation des d-Δ^3-Carens und α-Pinens mit Perbenzoesäure und Peressigsäure **127**, 1; Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressig-säure 92.

Auerhahn, A. s. R. Stollé.

Bach, H. s. A. Weißberger u. —

Bausch, W. s. K. Brand u. —

Bausch, W. s. K. Brand, O. Horn u. —

Becker, W. s. J. Loevenich, — u. Th. Schröder.

Bergmann, Ernst u. Hans Anton Wolff, Zur Kenntnis überzähliger" Isomerer. IV. Mittlg.: Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäureestern **128**, 229.

Bergdoll, R. s. R. Stollé.

Brand, K., Otto Horn u. Walter Bausch, Die elektrochemische Darstellung von 1, 1, 4, 4-p, p', p'', p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2. (11. Mitt.) Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und Verbindungen der Tetraarylbutanreihe **127**, 240.

Brand, K. u. Walter Bausch, Verbindungen der Tetraaryl-butanreihe. (10. Mitt.) Reduktion organischer Halogenverbindungen und über Verbindungen der Tetraaryl-butanreihe **127**, 219.

Brunetti, W., Zur Darstellung von 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid **128**, 44.

Bucherer, Hans Th. u. Raschden Russischwili, Einwirkung des Anilins und seiner Derivate auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure **128**, 89.

Bucherer, Hans Th. u. Cyrano Tama, Bildung von Diazooxyverbindungen. Ein Beitrag zum Mechanismus der Azofarbkupplung **127**, 39.

Dilthey, W. u. J. Friedrichsen, Zur Kenntnis der Oxido-Oxazole. (Die Reaktionsfähigkeit positivierter Wasserstoffatome. IV.) **127**, 292.

Dilthey, W. u. Ferd. Quint, Darstellung des Tetraphenylcyclo-pentadienons. (Die Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome. V.) **128**, 139.

Eigenberger, Ernst, Über ein Isoprensulfon **127**, 307.

Erp, H. van, Zur Kenntnis der halogenierten Nitrophenole **127**, 20.

Fleitmann, Th. s. P. Pfeiffer — u. R. Hansen.

Fredga, Arne, Über cis- und trans - Tetra - hydroselenophen-α,α'-dicarbonsäuren **127**, 103.
Friedrichsen, J. s. W. Dilthey u. —

Gheorghiu, C. V. s. An. Obregia u. —

Hansen, R. s. P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. —
Horn, O. s. K. Brand, — u. W. Bausch.

Jaeger, Paul, s. W. Steinkopf.
Jantzen, Ernst u. Carl Tiedcke, Über das Zerlegen der Säuren aus Erdnußöl unter Verwendung neuer Prinzipien bei der fraktionierten Destillation **127**, 277.
John, Hanns, Chinolinderivate, XIII. Abbau der 6-Methoxychinolin-4-carbonsäure **128**, 180; XIV. Derivate der Chininsäure und Xanthochinsäure 190; XV. 6-Oxy-4-amino-chinolin 201; XVI. 6-substituierte 4-Halogenchinoline 211; XVII. 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin, 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin, 6-Methoxychinolin-4-sulfosäure 218; XVIII. Zur Kenntnis des Chitenins 223.

König, W. u. W. Scharrnbeck, Aromatische Borverbindungen und aus diesen gewinnbare Arylquecksilbersalze **128**, 153.

Lewin, L. N., Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd, III. Mitt. **127**, 77.
Lewin, L. N. u. J. Tschulkoff, Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd, IV. Mitt.; Oxydation von α-Chlorvinyl-β'-chloräthylsulfid und von β-Chlorvinyl-β'-Chloräthylsulfid **128**, 171.
Loevenich, Joseph, Wilhelm Becker u. Theobald Schröder, Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. IV Umsetzungen mit Halogenwasserstoffen kondensierter Ringsysteme **127**, 248.
Luther, M. s. R. Stollé.

Machemer, Hans, Die Konstitution der Metallkomplexe indigoider Farbstoffe **127**, 109.
Melnikow, N., Trichlormethylchlorcarbonat und Phenole **128**, 233.
Melnikow, N. s. W. Nekrassow u. —
Michailow, B. M. s. B. A. Arbusow u. —
Mikšić, Josip, Adolf Režek u. Zvonimir Pinterović, Über die Reaktion von Glyoxal mit Resorcin **127**, 189.

Nekrassow, Wssewolod u. N. Melnikow, Über die Ester der halogenierten Alkohole. (III. Mitt.) „Über die Umsetzung des Trichlormethylchlorcarbonats mit Alkoholen von verschiedenen Typen" **127**, 210.

Obregia, An. u. C. V. Gheorghiu, Die Einwirkung der Senföle auf Oxime **128**, 239.

Pfeiffer, Paul, Theodor Fleitmann u. Rudolf Hansen, Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente **128**, 47.
Pfeiffer, Paul, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann, Aktivierungsversuche bei Stilbencarbonsäuren **127**, 169.
Pinterović, Z. s. J. Mikšić, A. Režek u. —
Plass, F. s. J. Zehenter u. —
Plessis, D. J. du, s. P. Pfeiffer, —, J. Richarz und B. Stallmann.

Quint, F. s. W. Dilthey u. —

Reuterskiöld, J. A., Spaltung der Äthylen-bis-sulfonessigsäure in alkalischer Lösung. Sulfinessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure **127**, 269.
Režek, A. s. J. Mikšić, — u. Z. Pinterović.

Richarz, J. s. P. Pfeiffer, J. D. du Plessis, — u. B. Stallmann.
Russischwili, R. s. H. Bucherer u. —

Scharrbeck, W. s. W. König u. —
Schröder, Th. s. J. Loevenich, W. Becker u. —
Schwenk, Erw. u. Hans Waldmann, Über 5,6-5′,6′-Dibenzo-N,N′-dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazin **128**, 220.
Stallmann, B. s. P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. —
Steinkopf, Wilhelm, Aromatische Sulfofluoride. (Experimentell mitbearbeitet von Paul Jäger.) II. Mitt. **128**, 63
Steinkopf, Wilhelm u. Herbert Teichmann, Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloroform mit quartären und ternären Salzen (4. Mitt.) **127**, 337.
Steskal, Gerhard s. H. Waldmann, **127**, 204.
Stollé, R., Über N-substituierte Oxindole und Isatine. [Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn u. W. Wacker.] **128**, 1.

Tama, C. s. H. Th. Bucherer u. —
Teichmann, H. s. W. Steinkopf u. —
Tiedcke, C. s. E. Jantzen u. —
Tschulkoff, J. s. L. N. Lewin u. —

Vanino, L., Über neue Leuchtfarbenvorschriften **127**, 16.

Wacher, W. s. R. Stollé.
Waldmann, Hans, Neue Synthese in der 1,2-Naphthanthrachinonreihe **127**, 185; Derivate des Naphthanthrachinons 201; Zur Kenntnis der 2,3-Naphthalindicarbonsäure **128**, 150.
Waldmann, H. s. E. Schwenk u. —
Weiß, Ulrich, s. H. Waldmann, **127**, 197.
Weißberger, Arnold u. Herbert Bach, Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol **127**, 260.
Wolff, H. A. s. E. Bergmann u. —

Zehenter, Josef u. Friedrich Plass, Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. (II. Mitt.) Über Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfone **127**, 263.

Sachregister

7-Acetylamino-6-methylatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 127, 128.
Acetyl-(N^4)-toluolsulfonyl-(N^2)-m-tolylendiamin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 123.
Acridyl-9-carbonsäure (R. Stollé) **128**, 39.
6-Äthnoxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **128**, 198.
6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-(H. John) **128**, 198, ~ methylester 199.
Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 350.
Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 350.
Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H Teichmann) **127**, 350.
Äthyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) **128**, 22.
Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3 (R. Stollé) **128**, 11.
Äthyl-1-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 11.
Äthyl-[2-chlor-4-acetylamino-6-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) **127**, 36.
Äthyl-[2-chlor-4-amino-5-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) **127**, 36.
Äthyl-[2(6)-chlor-3-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) **127**, 24, 32, 37.
Äthyl-1-dibrom-3,3-oxindol (R. Stollé) **128**, 10.
Äthyl-1-dichlor-3,3-oxindol (R. Stollé) **128**, 9.
Äthyl-1-p-dimethylamidoanil-3-isatin (R. Stollé) **128**, 9.
Äthylen-bis-sulfonessigsäure (J. A. Reuterskiöld) **127**, 269.
Äthyl-1-isatin (R. Stollé) **128**, 21.
Äthyloxanilid (R. Stollé) **128**, 22.
Äthyloxanilsäure (R. Stollé) **128**, 21.
Äthyl-1-oxindol und angelagertes Brom (R. Stollé) **128**, 10.
Äthyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indoldihydrid-2,3) (R. Stollé) **128**, 38.
Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) **128**, 12.
Allyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 214.
Amidomesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 75.
6(7)(3)-Amino-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 206.
β(m)-Aminoanthracen (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 257, 258.
2-Amino-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) **128**, 324.
9-Amidofluoren (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 252, 254.
Anethol-glykol-monoacetat (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 99, 100.
Anetholoxyd (B. A. Arbusow u. B. M Michailow) **127**, 99.
Anhydrophenylessigsäurederivate von unsymm. indigoiden Farbstoffen (H. Machemer) **127**, 147.
o-Anilidophenylessigsäure (R. Stollé) **128**, 12.
1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 119; ~ mit diazotiertem p-Nitroanilin gekuppelt 120.
γ-Anilino-γ-phenyl-α-Ketobuttersäure (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 117.
Anissäurenitril (An. Obregia u. L. V. Gheorghiu) **128**, 290, 291.
m-Anisyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 161.
p-Anisyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 159.

α-(m)-Anthracencarbonsäure (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 255, 256. 258.
α-Anthramin (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 256.
α-Anthrol (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 255.
Arachinsäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) **127**, 291.
Atmungsmodell (H. Machemer) **127**, 133.

Behensäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) **127**, 290.
Benzo-7,8-acridincarbonsäure-9 (R. Stollé) **128**, 41.
Benzo-5,6-acridylcarbonsäure-9 (R. Stollé) **128**, 41.
Benzoin, Red. mit Natriumamalgam (A. Weißberger u. H. Bach) **127**, 260.
Benzoinpinakon (A. Weißberger u. H. Bach) **127**, 261.
Benzoyl-m-anthramid (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 258.
Benzoylhydroperoxyd als Oxydationsmittel von Sulfiden (L. N. Lewin) **127**, 77, 81.
α-Benzoyl-β-naphthoesäure (H. Waldmann) **127**, 198.
Benzyliden-chitenin-hydrazid (H. John) **128**, 226.
Benzyl-1-isatin (R Stollé) **128**, 26.
3,3′-Biphenyldisulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 73.
3,3′-Biphenyldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 72.
N,N′-Bis-(chitenyl)-harnstoff (H. John) **128**, 227.
Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin (R. Stollé) **128**, 3.
N,N′-Bis-(6-methoxy-4-chinolyl)-äthylendiamin (H. John) **128**, 193.
N,N′-Bis-(6-methoxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) **128**, 187.
N,N′-Bis-(6-oxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) **128**, 208.
Blattgrün (H. Machemer) **127**, 111.
Blutfarbstoff (H. Machemer) **127**, 112.
Borverbb., aromatische und resultierende Arylquecksilbersalze (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 153.
Bromacetyl-β-naphthylamin (R. Stollé) **128**, 3.
Brom-7-acridincarbonsäure-9 (R. Stollé) **128**, 40.
Bromanthrachinonsulfosäure (H. Waldmann) **127**, 206.
3-Brom-2-methylbutan-2-ol-sulfon⟨1,4⟩ (E. Eigenberger) **127**, 328.
6(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 205.
Bromoform, Verbb. mit quartären und ternären Salzen (O. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 337.
p-Bromphenyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 158.
p-Bromphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 157.
4′(5′)-Bromphenylnaphthylketon-2′-carbonsäure (H. Waldmann) **127**, 205.

Carbanilido-acetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 309.
Carbanilidoacetoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 296.
Carbanilido-α-benzaldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 278.
Carbanilidobenzophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 312.
Carbanilido-diäthylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 305.
Carbanilido-furfur-anti-aldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 294.
Carbanilido-methyläthyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 299.
Carbanilido-methylisobutylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 307.
Carbanilido-methylpropylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 305.
Carbanilidomethyl-p-tolylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 313.

Carbanilidoresacetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 311.
Carbo-o(p)-toluidoacetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 310.
Carbo-o-toluido-(p)-acetoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 297.
Carbo-p-toluido-anti-Benzaldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 282.
Carb-o-toluido-α-benzaldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 281.
Carbo-o-toluidomethylisobutylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 308.
Carbo-o(p)-toluido-methyl-äthyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 302, 303.
α-Δ^3-Caren, Oxydation (A. B. Arbusow und B. M. Michailow) **127**, 1.
α-Δ^3-Carenoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 7.
Chininsäurederivate (H. John) **128**, 190.
Chinolinderivate XIII, XIV, XV, XVI, XVII (H. John) **128**, 180, 190, 201, 211, 218.
Chitenin-äthylester (H. John) **128**, 224.
Chitenin-chlorid (H. John) **128**, 223.
Chitenin-hydrazid (H. John) **128**, 225.
Chitenin-methylester (H. John) **128**, 224.
Chloracetyl-α-Aminoanthrachinon (R. Stollé) **128**, 3.
β-Chloräthyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 214.
2-Chlor 4-amino-5-nitro-phenol (H. van Erp) **127**, 38.
2-Chlor-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) **128**, 323.
α-(p-Chlorbenzoyl)-β-naphthoesäure (H. Waldmann) **127**, 199.
2-(4'-Chlorbenzoyl)-3-naphthoesäure (E. Schwenk u. H. Waldmann) **128**, 325.
6-Chlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 200.
α-Chlor-β-naphtol u. diazotiertes p-Nitranilin, Diazooxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 75.
2-Chlor-3-nitro-phenol (H. van Erp) **127**, 22.
6(4)-Chlor-nitro-phenol-Derivate (H. van Erp) **127**, 28, 33, 37.
[2(6,4) Chlor-3-nitro phenyl]-acetat (H. van Erp) **127**, 24, 31.
[2-Chlor-3-nitro-phenyl]-benzoat (H. van Erp) **127**, 25.
Chloroform, Verbb. mit quartären u. ternären Salzen (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 337.
1-Chlor-2-oxynaphthalin (?) (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 73.
2-Chlorphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 87.
o-Chlorphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 158.
1-p-Chlorphenyl-3-p,p'-di(chlorphenyl)-methylen-5-chlorinden (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 236.
4'(5')-Chlorphenyl-4-chlornaphthylketon-2'-carbonsäure (H. Waldmann) **127**, 207.
p-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 236.
α(β)-Chlorvinyl-β'-chloräthylsulfon (L. N. Lewin u. J. Tschulkoff) **128**, 175, 77.
α(β)-Chlorvinyl-β'-chloräthylsulfoxyd (L. N. Lewin u. J. Tschulkoff) **128**, 174, 176.
Cholinjodid-jodoform (2:3) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 355.
Cyclohexenoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 97, 98.

Desoxy-Indigo (H. Machemer) **127**, 142.
Diäthylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf und H. Teichmann) **127**, 345.
Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 346.
Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Chloroform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 346.
Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 345.

Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 349.
Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 349.
Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 349.
Diäthyl-1,1′-dibrom-5,5′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 36.
Diäthyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 35.
Diäthyl-1,1′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 36.
Diäthylmethylsulfoniumjodid-Jodoform? (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 355.
Diäthyloxanilid (R. Stollé) **128**, 22.
Diallylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 90.
Diallylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 87.
Diamidomesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 76.
1,6(7)-Diamino-2,3-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 207.
Di-p-anisyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 167.
Diazooxyverbb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 39, 60.
Dibenzo-1,2-7,8-acridylcarbonsäure-9 (R. Stollé) **128**, 42.
5,6-5′,6′-Dibenzo-N,N′-dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazin (E. Schwenk u. H. Waldmann) **128**, 320, 324.
N,N′-Dibenzyl-indigo (H. Machemer) **127**, 140.
Dibenzyloxanilid (R. Stollé) **128**, 27.
β,β′-Dibromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 84.
β,β′-Dibromdiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 83.
2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutan-sulfon⟨1,4⟩ (E. Eigenberger) **127**, 330.
2,3-Dibrom-2-methylbutan-sulfon (E. Eigenberger) **127**, 327.
(Dibrom-methyl-sulfonyl-äthyl)-äther (J. A. Reuterskiöld) **127**, 276.
Di-[p-bromphenyl-]borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 168.
β,γ-Dibrompropyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 214.
Dichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) **128**, 16.
Dichloracetyl-methylanilid (R. Stollé) **128**, 16.
p,p′-Dichlorbenzophenon (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) **127**, 246.
α,α′-Dichlordiäthylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 83.
α,α′-Dichlordiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 82.
α,α′-Dichlordimethylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 82.
3,6(7)-[6(7)x]-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 208.
Di-p-Chlorphenylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 236.
Dichlorstilben (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) **127**, 245.
Di-p-kresylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 235.
2,2′-Dimethoxy-5,5′-biphenyldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 75.
o,o′-Dimethoxy-p,p′-diphenyl-tetrazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 59.
o,o′-Dimethoxy-p,p′-diphenyltetrazonium-2,1-naphtholsulfonat, Diazooxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 75.
Dimethyl-2,7-acridin (R. Stollé) **128**, 40.
Dimethyläthylsulfoniumjodid-bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 354.
Dimethyläthylsulfoniumjodid-jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 354.
p-Dimethylamino-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 184.
2,2′-Dimethylbiphenyl-5,5′-disulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 74.
2,2′-Dimethylbiphenyl-5,5′-disulfonsäure, Dimethylamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 74.
Dimethyldibenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 346.
Dimethyldibenzylammoniumjodid-bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 347.

Dimethyl-1,1′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 35.
2,4-Dimethylphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 86.
2,2′(4,4′)-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-4,4′(6,6′)-disulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 83, 85.
Dinaphthanthrachinolyl-1,5-diamino-anthrachinon (H. Waldmann) **127**, 204.
β-Dinaphtholmethan u. diazotiertes p-Nitranilin, Diazooxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 75
Di-β-naphthyl-amidooxalsäureäthylester (R. Stollé) **128**, 33.
Di-β-naphthyl-amidooxalsäurechlorid (R. Stollé) **128**, 32.
Di-β-naphthylaminooxalsäure (R. Stollé) **128**, 32.
Di β-naphthyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 168.
α,α-Di-β-naphthyloxamid (R. Stollé) **128**, 33.
2,6(4,6)-Dinitro-2′(4′)-chlor-stilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 182, 187.
Dinitromesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 76.
2,6(4,6)-Dinitro-2′(4′)-methoxystilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 181, 185.
4,6-Dinitro-4′-methyl-stilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 186.
2,3′(2,6)(4,6) Dinitrostilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 174, 177, 183.
o,o′-Dinitro-p-toluylsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 178.
Dioxyatophan, Methyl-, Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 133.
β,β′-Dioxydiäthylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 85.
β,β′-Dioxydiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 84.
2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 299.
2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 302.
2′,4′-Dioxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 132.
2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 300.
1,1-p,p′-Diphenetyl-2-bromäthen (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 227.
1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 226.
1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 227.
Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 82.
Diphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 166.
Diphenylchlorarsin-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 83.
Diphenyl-1,1′-dibrom-5,5′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 37.
Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 36.
Diphenyldiketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 115.
Diphenyl 1,1′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 37.
2,5-Diphenyl-4-methyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 301.
Diphenyloxamidsäure (R. Stollé) **128**, 23.
Diphenyloxanilsäurechlorid (R. Stollé) **128**, 22.
2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 80.
p-Diphenyl-tetrazonium-2,1-naphthol-sulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 58.
p-Diphenyl-tetrazonium-2,1-naphthol-sulfonat, Diazooxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 74.
„Diphosgen" (N. Melnikow) **128**, 233.

o-Ditolylthioharnstoff (An. Obregia u. C. V. Gheorgiu) **128**, 280, 281, 287, 295.
Divinylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 86.
Divinylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 86.
n-Docosansäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) **127**, 290.

n-Eicosansäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) **127**, 291.
Eisen(II)-Indigo (H. Machemer) **127**, 138.
Eisen(II). Komplexe unsymm. indigoiden Farbstoffe (H. Machemer) **127**, 144.
Elektrochemische Darst. von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenyl-butin-2 u. von 1,1,4,4-p,p',p'',-p'''-Tetra-(chlorphenyl)butin-2 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) **127**, 240.
Erdnußöl-säuren, Zerlegung (E. Jantzen u. C. Tiedcke) **127**, 277.
Eugenoloxyd (Isoeugenoloxyd?) B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 101, 102.

Farblacke (H. Machemer) **127**, 113.
Fluorenyl-9-phenyläther (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 254.
Fluorenyl-9-phenylester (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 251.

Glyoxal u. Resorcin (J. Mikšić, A. Režek u. Z. Pinterović) **127**, 189.

4-Halogen-chinoline, 6-substituiert (H. John) **128**, 211.
Halogenkohlenwasserstoffe, Reaktionsfähigkeit; Umsetzungen mit ~ kondensierter Ringsysteme (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 248.

Indigodiimin (H. Machemer) **127**, 144.
Indigoide Farbstoffe, Metallkomplexe (H. Machemer) **127**, 109.
Isatine, N-substituierte (R. Stollé) **128**, 1.
Isobutyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 213.
Isomere, „überzählige" (E. Bergmann u. H. A. Wolff) **128**, 229.
Isomerien, angebliche, bei cyclischen Oxalsäure-estern (E. Bergmann u. H. A. Wolff) **128**, 229.
Isopentanonsulfon (E. Eigenberger) **127**, 330.
Isoprendisulfon (E. Eigenberger) **127**, 325.
Isoprensulfon (E. Eigenberger) **127**, 307, 323.
Isoprensulfondibromid (E. Eigenberger) **127**, 327.
Isoprensulfonenolmethyläther (E. Eigenberger) **127**, 329; ~, Dibromid 330.
Isopropylchlorcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 215.
Isopropyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 183.
Iso-propyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 205.
Isopropyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 216.

2-Jodanisol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 75.
Jodoform, Verbb. mit quartären u. ternären Salzen (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 337.
2-Jodtoluol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 73.

m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 84.
p-Kresyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128** 235.
Kunzsches Atmungsmodell (H. Machemer) **127**, 133.
Kupfer-Indigomalonester (H. Machemer) **127**, 141.
Kupfer-Indigophenylessigester (H. Machemer) **127**, 142.
Kupfer-Indolbase (H. Machemer) **127**, 148.

Leuchtfarben (L. Vanino) **127**, 16.
Limonendioxyd (B. A. Arbusow u. M. Michailow) **127**, 96.

Metallkomplexe indigoider Farbstoffe (H. Machemer) **127**, 109.
Metallverbb. der 1-Oxy- und der 1-Aminoanthrachinonderivate (H. Machemer) **127**, 145.
6-Methoxy-4-amino-chinolin (H. John) **128**, 188.
6-Methoxy-4-brom-chinolin (H. John) **128**, 214.
6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) **128**, 184.
6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester (H. John) **128**, 191.
6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) **128**, 182.
6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) **128**, 180; ~äthylester 181.
6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure (H. John) **128**, 221.
6-Methoxy-4-chinolyl-amino-äthanol (H. John) **128**, 192.
6-Methoxy-4-chinolyl-i-cyansäure-ester (H. John) **128**, 186.
6-Methoxy-4-chinolyl-urethan (H. John) **128**, 185.
6-Methoxy-4-diacetylamino-chinolin (H. John) **128**, 189.
6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin (H. John) **128**, 218.
6-Methoxy-4-jod-chinolin (H. John) **128**, 216.
6-Methoxy-4-mercapto-chinolin (H. John) **128**, 220.
3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon ⟨1,4⟩ (E. Eigenberger) **127**, 329.
p(o)(m)-Methoxyphenyl-borsäure (p-Anisylborsäure) (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 159, 160.
2-(4-Methoxy-phenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 298.
2-(4-Methoxyphenyl-)4,5-diphenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 304.
2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 301.
2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 305.
6-Methyl-7-aminoatophan (H. T. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 126.
Methyl-benzyliden-chitenin-hydrazid (H. John) **128**, 226.
Methyl-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 183.
Methyl-1-benzyliden-3-oxindol (R. Stollé) **128**, 5.
Methyl-benzyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 205.
Methyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) **128**, 20.
Methyl-1-brom-5-isatin, Oxim (R. Stollé) **128**, 6.
2-Methylbutadien-2,3-sulfon ⟨1,4⟩ (E. Eigenberger) **127**, 332.
2-Methylbutan-3-on-sulfon ⟨1,4⟩ (E. Eigenberger) **127**, 330.
2-Methylbuten-2-sulfon ⟨1,4⟩ (E. Eigenberger) **127**, 323.
Methyl-1-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 5.
Methyl-[2(4)-chlor-3-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) **127**, 24, 33.
Methyl-1-dibrom-5,7-isatin (R. Stollé) **128**, 20.
Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 7.
Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 8.
Methyl-1-dichlor-3,3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 9.
Methyl-1-dichlor-3,3-oxindol (R. Stollé) **128**, 8.
Methyl-1-p-dimethylamidobenzyliden-3-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 6.
Methyl-1-dimethylamido-benzyliden-3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 7.
Methyl-1-isatin (R. Stollé) **128**, 20.
Methyl-1-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 34.
Methyl-1-isonitroso-3-brom-5-oxindol (Oxim des Methyl-brom-isatins) (R. Stollé) **128**, 6.
Methyl-1-isonitroso-3-oxindol (R. Stollé) **128**, 4.
N-Methyloxanilsäure-anilid (R. Stollé) **128**, 19.
N-Methyl-oxanilsäure-chlorid (R. Stollé) **128**, 19.
Methyl-7(-5)(-1)-oxindol (R. Stollé) **128**, 2, 4.

Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 77.
Methylphenylsulfon (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 78.
6(8)-Methyl-7(5)-toluolsulfonylaminoatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 129, 131.
Mononatriumindigo von A. Binz (H. Machemer) **127**, 140.

Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid (H. Waldmann) **127**, 197.
Naphthalin-1,2-dinitril (H. Waldmann) **127**, 197.
1-Naphthalin-2-indolindigo (H. Machemer) **127**, 142.
1,2-Naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 199.
6(7)-Naphthanthrachinonyl-1′-anthrachinonylimid (H. Waldmann) **127**, 204.
1,2-Naphthachinonreihe, Synthese (Hans Waldmann) **127**, 195.
2,3-Naphthalindicarbonsäure (H. Waldmann) **128**, 151.
2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure (H. Waldmann) **128**, 151.
α-Naphthylanthranilsäure (R. Stollé) **128**, 29.
β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin (R. Stollé) **128**, 33.
β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatoxim-3 (R. Stollé) **128**, 34.
α-Naphthyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 163.
α(β)-Naphthylborsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 162, 164.
α-Naphthyl-1-isatin (R. Stollé) **128**, 28.
β-Naphthyl-trichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 235.
Natrium-Indigo (H. Machemer **127**, 139.
p-Nitranilin, diazotiert und α-Chlor-β-naphthol, Diazooxyverb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 75; ~ u. β-Dinaphtholmethan, Diazooxyverb. 75.
p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama **127**, 56.
2-Nitro-2′-chlorstilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 176.
Nitro-m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 85.
2-Nitro-2′-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, J. D. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 174.
4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure (W. Brunetti) **128**, 45.
4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid (W. Brunetti) **128**, 46.
Nitrophenole, halogenierte (H. van Erp) **127**, 20.
2-(3(4)Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-oxido oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 299, 300.
2-(3-Nitrophenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 304.
2-(3-(2-)(4-)Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 302, 303.
1-o-Nitrophenyl-2-phenyl-4,5-diketo-pyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 116.
p-Nitrophenyl-trichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 236.
2-Nitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 172.
m-Nitro-p-toluol-diazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 59.
4-Nitro-2-toluolsulfonylamino-1-toluol (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 122.
1-Nitrotolyl-2-phenyl-4,5-diketo-pyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 117.

Octooxytetraphenyläthan (J. Mikšić, A. Režek u. Z. Pinterović) **127**, 191.
Oxalsäure-äthylenester (E. Bergmann u. H. A. Wolff) **128**, 231.
Oxalsäure-methyl-(β oxäthyl)-ester (E. Bergmann u. H. A. Wolff) **128**, 232.
Oxido-Oxazole (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 292.

Oxindole, N-substituierte (R. Stollé) **128**, 1.
Oxyäthylsulfonessigsäure (J. A. Reuterskiöld) **127**, 269, 274.
6-Oxy-4-amino-chinolin (H. John) **128**, 201, 208, 209.
β(m)-Oxyanthracen (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 256, 257.
4-(3,4)-Oxybenzol-2 indolindigo (H. Machemer) **127**, 143.
3-Oxybenzol-2-indolindigo (H. Machemer) **127**, 143.
6-Oxy 4-brom-chinolin (H. John) **128**, 212.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **128**, 194.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) **128**, 202.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-amid (H. John) **128**, 195.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-azid (H. John) **128**, 206.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester (H. John) **128**, 197.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) **128**, 195.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) **128**, 204.
6-Oxy 4-chinolyl-i-cyansäureester (H. John) **128**, 207.
6-Oxy-chinolyl-diäthyl-amid (H. John) **128**, 196.
6-Oxy-4-chinolyl-urethan (H. John) **128**, 206.
6-Oxy-4-chlor-chinolin (H. John) **128**, 211.
2-Oxyfluoren (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 251, 253.
6-Oxy-4-jod-chinolin (H. John) **128**, 215.
4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 85.
4-Oxy-2 methylbutan-3-on-1-sulfinsäure (E. Eigenberger) **127**, 331.
2-(Oxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 298.
2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 302.
Oxyphenyl-orthooxytolylsulfone (J. Zehenter u. F. Plass) **127**, 263, 265, 266.
Oxysulfone der arom. Reihe (J. Zehenter u. F. Plass) **127**, 263.

Perbenzoesäure, Oxydationsmittel (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 1.
Peressigsäure, Oxydationsmittel (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 1, 9.
1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 231.
Phenylamido-1-naphthalincarbonsäure-2 (R. Stollé) **128**, 30.
Phenylamidonaphthalin-2-carbonsäure-1 (R. Stollé) **128**, 31.
Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 81.
Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 81.
Phenyl-1-benzo-6,7(4,5)-isatin (R. Stollé) **128**, 28, 31.
Phenylborsäure-o-carbonsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 164.
Phenyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) **128**, 25.
Phenyl-1-brom 5-isatin-p dimethylamidoanil-3 (R. Stollé) **128**, 14.
Phenyl-1-brom-5(3)-oxindol (R. Stollé) **128**, 13, 16.
Phenylcarbaminsäure-p-chlorphenylester (N. Melnikow) **128**, 237.
Phenylcarbaminsäure-β-naphthylester (N. Melnikow) **128**, 237.
Phenylcarbaminsäurenitrophenylester (N. Melnikow) **128**, 238.
Phenylcarbaminsäure-p-tolylester (N. Melnikow) **128**, 237.
Phenyl-1-dibrom-3,5(3,3)-oxindol (R. Stollé) **128**, 14.
Phenyldichlorarsin-3-sulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 82.
Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol (R. Stollé) **128**, 18.
2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 297.
[Phenyl-1-indol]-3-[thionaphthen]-2'-indirubin (R. Stollé) **128**, 38.
Phenyl-1-isatin (R. Stollé) **128**, 23.

Phenyl-α(β)-naphthyl-amidooxalsäure-äthylester (R. Stollé) **128**, 27, 30.
Phenyl-α(β)-naphthyl-amidooxalsäureanilid (R. Stollé) **128**, 28, 30.
Phenyl-α(β)-naphthyl-amidooxalsäurechlorid (R. Stollé) **128**, 27, 29.
Phenyl-β-naphthylaminooxalsäure (R. Stollé) **128**, 29.
Phenyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indoldihydrid-2,3) (R. Stollé) **128**, 38.
Phenyl-1-tetrabrom-3,3-5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 17.
Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) **128**, 17.
α-Pinen, Oxydation (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 1, 12.
Propyl-trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 213.

Reduktion org. Halogenverbb. (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 219.
Reduktion org. Halogenverbb. u. Verbb. der Tetraarylbutanreihe (K. Brand, O. Horn und W. Bausch) **127**, 240.
Resorcin u. Glyoxal (J. Mikšić, A. Režek u. Ž. Pinterović) **127**, 189.

Senföle, Einw. auf Oxime (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 239.
Silber-Indigomalonester (H. Machemer) **127**, 141.
Silber-Indolbase (H. Machemer) **127**, 148.
Stilbencarbonsäuren, Aktivierungsversuche (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 169.
2-Styryl-4,5-dimethyl oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen (**127**, 300).
Sulfide, Oxydation mittels Benzoylhydroperoxyd (L. N. Lewin) **127**, 77.
Sulfinessigsäure (J. A. Reuterskiöld) **127**, 269, 271.
Sulfofluoride, aromatische (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 63.

Tetraaryl-butanreihe, Verbb. (K. Brand u. Bausch) **127**, 219.
α,α'-β,β'-Tetrabromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 87.
β,β'-γ,γ'-Tetrabromdipropylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 91.
5,6 7,8-Tetrachlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 209
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl-butadien-1,3 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 238; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 246.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 234; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 245.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl) butin-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 239; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 244.
1,1,4,4-p,p',p'',p''' Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlor-buten-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 231; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 245.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 232.
Tetracosansäure (E. Jantzen u. C. Tiedcke) **127**, 290.
cis(trans)-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäure (A. Fredga) **127**, 106, 107.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenyl-butadien-1,3 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) **127**, 243.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 230.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 228; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 242.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 225.
1,1,4,4-Tetraphenylbutan (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 237.
Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 147.
Tetraphenyl cyclo-pentadienon (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 139, 146; ~, bromiert 148.
2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 145, 146, 148.

2,3,4,5-Tetraphenyl-3-oxy-4,5-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 144.
3(2)-Thionaphthen-2-indolindigo (H. Machemer) **127**, 143, 144.
Toluolsulfonyl-(N^3)(N^4)-m-toluylendiamin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 123, 124, 126.
Toluolsulfonyl-(N^4)-amino-2-nitro-1-toluol (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 125
Toluolsulfonylaminomethylatophan, Methyl- u. Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 130.
p(o)(m)-Tolyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 161, 162.
p-Tolyl-1-methyl-5-isatin (R. Stollé) **128**, 25.
Tolyl-[2- oder 4-phenylsulfon]-4 oder 2-diphenylsulfonsäure (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 80.
Triäthylsulfoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 353.
Triäthylsulfoniumjodid - Jodoform 1:1 (W. Steikopf u. H. Teichmann) **127**, 352.
Tribenzylaminjodhydrat-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 349.
Trichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) **128**, 18.
Trichlormethylchlorcarbonat, Einw. auf Phenole (N. Melnikow) **128**, 233.
Trichlormethylchlorcarbonat u. Alkohole (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 210.
Trimethylsulfoniumjodid-Jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 353.
2,6,3′(4′)-Trinitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 179, 180.
2,4,5-Triphenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 305.
2,4,5-Triphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 303.
Tschugaeff-Zerewitinoff-Bestimmung (H. Machemer) **127**, 152.

Wasserstoffatome, positivierte (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 292.
Wernersche Koordinationshefe (H. Machemer) **127**, 111.

Xanthochinsäurederivate (H. John) **128**, 190.
1,3,5-Xylenolsulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 86.
1,3,5-Xylenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 86.

Zinkindigo (H. Machemer) **127**, 137.
Zinnchlorid-indigomalonester (H. Machemer) **127**, 141.

Formelregister

C_2-Gruppe

$C_2H_4O_2Cl_2S$ α,α′-Dichlordimethylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 82.

C_4-Gruppe

$C_4H_5O_3Cl_3$ β-Chloräthyl-Trichlormethyl-carbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 214.

C_4H_6OS Divinylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 86.

$C_4H_6O_2Br_4$ α,α′-β,β′ Tetrabromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 87.

$C_4H_6O_2S$ Divinylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 87.

$C_4H_6O_5S_2$ Oxyäthylsulfonessigsäure (J. A. Reuterskiöld) **127**, 275.

$C_4H_{10}O_3S$ β,β′-Dioxydiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 84.

$C_4H_{10}O_4S$ β,β′-Dioxydiäthylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 86.

— 4 IV —

$C_4H_6OCl_2S$ α(β)-Chlorvinyl-β′-chloräthyl-sulfoxyd (L. N. Lewin u. J. Tschulkoff) **128**, 175, 176.

$C_4H_6O_2Cl_2S$ α(β)-Chlorvinyl-β′-chloräthylsulfon (L. N. Lewin u. J. Tschukoff) **128**, 176, 177.

$C_4H_8OCl_2S$ α,α′-Dichlordiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 83.

$C_4H_8OBr_2S$ β,β′-Dibromdiäthylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 84.

$C_4H_8O_2Cl_2S$ α,α′-Dichlordiäthylsulfon (L. L. Lewin) **127**, 83.

$C_4H_8O_2Br_2S$ β,β′-Dibromdiäthylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 84.

C_5-Gruppe

$C_5H_8O_5$ Oxalsäure-methyl(β-oxäthyl)-ester (E. Bergmann u. H. A. Wolff) **128**, 232.

— 5 III —

$C_5H_5O_3Cl_3$ Allyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 214.

$(C_5H_6O_2S)_x$ 2-Methylbutadien-2,3-sulfon⟨1,4⟩ (E. Eigenberger) **127**, 332.

$C_5H_7O_3Cl_3$ Propyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 213.
Isopropyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 216.

$C_5H_8O_2S$ 2-Methylbuten-2-sulfon⟨1,4⟩, Isoprensulfon (E. Eigenberger) **127**, 324.

$C_5H_8O_3S$ 2-Methylbutan-3-on-sulfon ⟨1,4⟩ (Isopentanonsulfon) (E. Eigenberger) **127**, 331.

$C_5H_{11}J_7S$ * Trimethylsulfoniumjodid-Jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 354.

— 5 VI —

$C_5H_5O_3Cl_3Br_2$ β,γ-Dibrompropyl-Trichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 215.

$C_5H_8O_2Br_2S$ 2,3-Dibrom-2-methylbutansulfon⟨1,4⟩ (Isoprensulfondibromid) (E. Eigenberger) **127**, 327.

$C_5H_9O_3BrS$ 3-Brom-2-methylbutan-2-ol-sulfon⟨1,4⟩ (Isoprensulfonbromhydrin) (E. Eigenberger) **127**, 328.

$C_5H_{12}Br_3JS$ Dimethyläthylsulfoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 354.

$C_5H_{14}ONJ$ Cholinjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 355.

C_6-Gruppe

$C_6H_8O_4Se$ cis (trans)-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäure (A. Fredga) **127**, 105, 106, 107.

$C_6H_9O_3Cl_3$ Isobutyltrichlormethylcarbonat (W. Nekrassow u. N. Melnikow) **127**, 214.

$C_6H_{10}OS$ Diallylsulfoxyd (L. N. Lewin) **127**, 90.

$C_6H_{10}O_2S$ Diallylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 91.

$C_6H_{10}O_3S$ 3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon⟨1,4⟩ (Isoprensulfonenolmethyläther) (E. Eigenberger) **127**, 329.

$C_6H_{13}J_7S$ Dimethyläthylsulfoniumjodid-jodoform (1:2) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 354.

$C_6H_{14}J_4S$ Diäthylmethylsulfoniumjodid : Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 355.

— 6 IV —

C_6H_4OBrB p-Bromphenyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 158.

$C_6H_4O_3NCl$ 2(6,4)-Chlor-3-nitro-phenol (H. van Erp) **127**, 22, 28, 30, 33, 37.

$C_6H_5O_3N_2Cl$ 2-Chlor-4-amino-5-nitrophenol (H. van Erp) **127**, 38.

$C_6H_6O_2ClB$ o-Chlorphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 159.

$C_6H_6O_2BrB$ p-Bromphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 158.

$C_6H_{10}O_2Br_4S$ $\beta\beta'$-γ,γ'-Tetrabromdipropylsulfon (L. N. Lewin) **127**, 91.

$C_6H_{10}O_3Br_2S$ 2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methybutan-sulfon⟨1,4⟩ (Dibromid des Isoprensulfonenolmethyläthers (E. Eigenberger) **127**, 330.

$C_6H_{10}O_5S_2Br_4$ Dibrom-methyl-sulfonyl-äthyl)äther (J. A. Reuterskiöld) **127**, 276.

— 6 V —

$C_6H_4O_2Cl_3SAs$ Phenyldichlorarsin-3-sulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 82.

$C_6H_4O_3ClFS$ 2-Chlorphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 87.

$C_6H_6O_5FSAs$ Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 81.

$C_6H_8O_5NSAs$ Phenylarsinsäure-3-sulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 81.

— 6 VI —

$C_6H_4O_2Cl_2FSAs$ Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 82.

C_7-Gruppe

C_7H_7OB p(o)-Tolyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 161.

$C_7H_7O_2B$ m-Anisyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 161.

$C_7H_7O_4B$ Phenylborsäure-o-carbonsäure; m-Borbenzoesäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 164, 165.

$C_7H_8O_2S$ Methylphenylsulfon (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 78.

$C_7H_9O_2B$ p(o)(m)-Tolyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 161.

$C_7H_9O_3B$ p(o)(m)-Methoxyphenyl-borsäure (p-Anisylborsäure) (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 158.

$C_7H_{16}J_4S$ Triäthylsulfoniumjodid-jodoform 1:1 (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 352.

— 7 IV —

$C_7H_6O_3NCl$ Methyl-[2(4)-chlor-3-nitrophenyl]-äther (H. van Erp) **127**, 24, 28, 33.

$C_7H_6O_5F_2S_2$ m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 84.

$C_7H_{10}O_5N_2S_2$ m-Kresoldisulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 84.
4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 86.

$C_7H_{16}Br_3JS$ Triäthylsulfoniumjodid-bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 353.

— 7 V —

$C_7H_5O_7NF_2S_2$ Nitro-m-Kresoldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 85.

$C_7H_6O_2JFS$ 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 74.

$C_7H_6O_3JFS$ 2-Jodanisol-4-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 75.

C_8-Gruppe

C_8H_7ON Oxindol (R. Stollé) **128**, 2.
Anissäurenitril (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 290.

$C_8H_4O_3Cl_4$ p-Chlorphenyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 236.

— 8 IV —

$C_8H_4O_5NCl_3$ Nitrophenyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 236.
$C_8H_6O_4NCl$ [2(6,4)-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat (H. van Erp) **127**, 24, 31, 34.
$C_8H_8O_3NCl$ Äthyl-[2(6)-chlor-3-nitrophenyl]äther (H. van Erp) **127**, 24, 32, 37.
$C_8H_9O_3N_2Cl$ Äthyl-[2-chlor-4-amino-5-nitro-phenyl)-äther (H. van Erp) **127**, 36.
$C_8H_9O_3FS$ 1,3,5-Xylenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 86.
2.4-Dimethylphenolsulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 87.
$C_8H_{11}O_3NS$ 1,3,5-Xylenolsulfamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 86.

C_9-Gruppe

$C_9H_7O_3Cl_3$ p-Kresyltrichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 235.
$C_9H_8ON_2$ 6-Oxy-4-amino-chinolin (H. John) **128**, 208, 210.
C_9H_9ON Methyl-7-oxindol (R. Stollé) **128**, 2.
$C_9H_9O_3N$ N-Methyloxanilsäure (R. Stollé) **128**, 19.

— 9 IV —

$C_9H_5O_2NBr_2$ Methyl-1-dibrom-5,7-isatin (R. Stollé) **128**, 20.
C_9H_6ONCl 6-Oxy-4-chlor-chinolin (H. John) **128**, 212.
C_9H_6ONBr 6-Oxy-4-brom-chinolin (H. John) **128**, 213.
C_9H_6ONJ 6-Oxy-4-jod-chinolin (H. John) **128**, 216.
$C_9H_6O_2NBr$ Methyl-1-brom-5-isatin (R. Stollé) **128**, 20.
$C_9H_7ONBr_2$ Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 7.
$C_9H_7O_4N_2Br$ Methyl-1-isonitroso-3-brom-5-oxindol (Oxim des Methyl-1-brom-5-isatins) (R. Stollé) **128**, 6.
C_9H_8ONBr Methyl-1-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 5.
$C_9H_9ONCl_2$ Dichloracetyl-methylanilid (R. Stollé) **128**, 7.

— 9 V —

$C_9H_5ONCl_2Br_2$ Methyl-1-dichlor-3,3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 9.
$C_9H_6ONCl_2Br$ Methyl-1-dichlor-3,3-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 8.
$C_9H_9O_6N_2FS$ Dinitromesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 76.
$C_9H_{12}O_2NFS$ Amidomesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 76.
$C_9H_{13}O_2N_2FS$ Diamidomesitylensulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 77.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{12}O_2$ Anetholoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 99.
$C_{10}H_{12}O_3$ Eugenoloxyd (Iso-eugenoloxyd) (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 101, 102(?)
$C_{10}H_{16}O$ d-Δ^3-Carenoxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 7.
$C_{10}H_{16}O_2$ Limonendioxyd (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 96.

— 10 III —

$C_{10}H_6O_2N_2$ 6-Oxy-4-chinolyl-i-cyansäureester (H. John) **128**, 207.
$C_{10}H_7OB$ α-Naphthyl-boroxyd (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 163.
$C_{10}H_7O_3N$ 6 Oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **128**, 194.
$C_{10}H_8O_2N_2$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäureamid (H. John) **128**, 196.
$C_{10}H_8O_2N_3$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid (H. John) **128**, 204.
$C_{10}H_9O_2B$ α-Naphthylborsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 163.
$C_{10}H_{10}ON_2$ 6-Methoxy-4-amino-chinolin (H. John) **128**, 188.
$C_{10}H_{10}O_6N_2$ o,o′-Dinitro-p-toluylsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, R. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 178.
$C_{10}H_{11}ON_3$ 6-Methoxy-4-hydrazino-chinolin (H. John) **128**, 219.
$C_{10}H_{11}O_3N$ Äthyloxanilsäure (R. Stollé) **128**, 21.
$C_{10}H_{12}O_2N_2$ Carbanilidoacetoxim (An. Obregia u. C. V. Gkeorghiu) **128**, 296.
$C_{10}H_{20}O_8S_2$ Isoprendisulfon (E. Eigenberger) **127**, 327.

— 10 IV —

$C_{10}H_6O_2NCl$ 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-chlorid (H. John) **128**, 195.
$C_{10}H_7O_4NS$ 4-Nitro-naphthalin-1-sulfinsäure (W. Brunetti) **128**, 46.
$C_{10}H_8ONBr$ 6-Methoxy-4-brom-chinolin (H. John) **128**, 214.
$C_{10}H_8ONBr_3$ Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) **128**, 12.
$C_{10}H_8ONJ$ 6-Methoxy-4-jod-chinolin (H. John) **128**, 217.
$C_{10}H_9ONBr_2$ Äthyl-1-dibrom-3,3-oxindol (R. Stollé) **128**, 10.
$C_{10}H_9ONS$ 6-Methoxy-4-mercapto-chinolin (H. John) **128**, 220.
$C_{10}H_9O_4NS$ 6-Methoxy-chinolin-4-sulfosäure (H. John) **128**, 221.
$C_{10}H_{10}ONBr$ Äthyl-1-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 11.
$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin (R. Stollé) **128**, 3.
$C_{10}H_{11}ONBr_2$ Äthyl-1-oxindol u. angelagertes Brom (R. Stollé) **128**, 10.
$C_{10}H_{11}O_4N_2Cl$ Äthyl-[2>chlor-4-acetylamino-5-nitro-phenyl]-äther (H. van Erp) **127**, 36.

— 10 V —

$C_{10}H_6O_4NClS$ 4-Nitro-naphthalin-1-sulfochlorid (W. Brunetti) **128**, 46.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_8O_2N_2$ 6-Methoxy-4-chinolyl-i-cyansäureester (H. John) **128**, 186.
$C_{11}H_9O_3N$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) **128**, 202.
$C_{11}H_{10}O_4N_2$ 2-(3(4)-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 299, 300.
$C_{11}H_{11}O_2N$ 2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 297.
$C_{11}H_{11}O_2N_3$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid (H. John) **128**, 182.
$C_{11}H_{11}O_3N$ 2-(Oxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 299.
$C_{11}H_{11}O_4N$ 2-(2,4-Dioxyphenyl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 301.
$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Carbo-o(p)-toluidoacetoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 297.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Carbanilido-methyl-äthyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 299.

— 11 IV —

$C_{11}H_{14}O_2N_2S$ 2-Methylbutan-3-on-sulfon⟨1, 4⟩(Isopentanonsulfon), Phenylhydrazon (E. Eigenberger) **127**, 331.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_8O_4$ 2,3-Naphthalindicarbonsäure (H. Waldmann) **128**, 152.

$C_{12}H_{16}O_4$ Anethol-glykol-monoacetal (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 99.

$C_{12}H_{20}O_3$ Monoacetatgemisch des d-Δ^3-Caren-Glykols (B. A. Arbusow u. B. M. Michailow) **127**, 10.

— 12 III —

$C_{12}H_7O_2N$ 2,3-Naphthalinnitrilcarbonsäure (H. Waldmann) **128**, 151.

$C_{12}H_7O_3Cl_3$ β-Naphthyl-trichlormethylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 235.

$C_{12}H_{10}O_3N_2$ Carbanilido-furfur-antialdoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 294.

$C_{12}H_{11}O_3N$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) **128**, 180.
6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **128**, 199.
6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) **128**, 202.

$C_{12}H_{11}O_4N$ 2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyloxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 299.

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ 6-Oxy-chinolyl-urethan (H. John) **128**, 207.

$C_{12}H_{13}O_3N$ 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 298.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ Carbo-o(p)-toluido-methyläthylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 303.
Carbanilido-diäthylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 305.
Carbanilido-methylpropylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 305.

— 12 IV —

$C_{12}H_8O_4Cl_2S_2$ 3,3′-Biphenyldisulfochlorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 73.

$C_{12}H_8O_4F_2S_2$ 3,3′-Biphenyldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 73.

$C_{12}H_9OBr_2B$ Di-[p-bromphenyl-]borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 168.

$C_{12}H_{10}ONBr$ Bromacetyl-β-naphthylamin (R. Stollé) **128**, 3.

$C_{12}H_{10}O_3NCl$ 6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester (H. John) **128**, 198.

$C_{12}H_{11}OB$ Diphenyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 166.

— 12 V —

$C_{12}H_{10}O_4FSAs$ Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 83.

— 12 VI —

$C_{12}H_9O_2ClFSAs$ Diphenylchlorarsin-3-sulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 83.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_8O_3I_2$ Di-p-Chlorphenylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 236.

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ Phenylcarbaminsäure-nitrophenylester (N. Melnikow) **128**, 238.

$C_{13}H_{12}ON_2$ Diphenylharnstoff (An. Obregia u. C. V. Gheorgiu) **128**, 319.

$C_{13}H_{12}O_4S$ $\alpha(\beta,\gamma)$-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Plass) **127**, 265, 266, 268.

$C_{13}H_{13}O_2N$ 2-Styryl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 300.

$C_{13}H_{13}O_2N_3$ Iso-propyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 205.

$C_{13}H_{13}O_3N$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) **128**, 182.

6-Äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) **128**, 199.

6-Oxy-chinolin-4-carbonsäure-n(i)-propylester (H. John) **128**, 203, 204.

$C_{13}H_{14}O_3N_2$ 6-Methoxy-4-chinolyl-urethan (H. John) **128**, 185.

6-Methoxy-4-diacetylamino-chinolin (H. John) **128**, 189.

6-Methoxy-4-chinolyl-amino-äthanol (H. John) **128**, 192.

$C_{13}H_{14}O_4S_2$ Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäure (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 77.

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ Carbanilido-methylisobutyl-ketoxym (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 307.

— 13 IV —

$C_{13}H_8O_4NCl$ [2-Chlor-3-nitro-phenyl] benzoat (H. van Erp) **127**, 25.

$C_{13}H_9O_4Br_3S$ α-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Bromderivat (J. Zehenter u. F. Plass) **127**, 266, 267.

$C_{13}H_{10}O_2NCl$ Phenylcarbaminsäure-p-chlorphenylester (N. Melnikow) **128**, 237.

$C_{13}H_{10}O_8N_2S$ α-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Nitroderivat (J. Zehenter u. F. Plass) **127**, 265, 267.

$C_{13}H_{12}O_3NCl$ 6-Methoxy-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester (H. John) **128**, 192.

$C_{13}H_{31}O_2N_2J_{11}$ Cholinjodid-Jodoform (2 : 3) (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 355.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{10}Cl_2$ p,p'-Dichlorstilben (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) **127**, 245.

— 14 III —

$C_{14}H_9O_2N$ Acridyl-9-carbonsäure (R. Stollé) **128**, 40.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ Phenyl-1-isatoxim-3 (R. Stollé) **128**, 24.

$C_{14}H_{11}O_3N$ Diphenyloxamidsäure (R. Stollé) **128**, 23.
$C_{14}H_{13}O_2N$ o-Anilid-phenylesigsäure (R. Stollé) **128**, 13.
Phenylcarbaminsäure-p-tolylester (N. Melnikow) **128**, 237.
$C_{14}H_{15}O_2N_3$ Isopropyliden-(6-methoxychinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 183.
$C_{14}H_{15}O_3B$ Di-p-anisyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 167.
$C_{14}H_{16}O_2N_2$ 6-Oxy-chinolyl-diäthyl-amid (H. John) **128**, 197.
$C_{14}H_{16}O_4S_2$ Methylphenyl-[phenylsulfonyl]-sulfonsäuremethylester (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 78.
$C_{14}H_{20}O_2N_2$ Carbo-o-toluidomethylisobutylketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 308.

— 14 IV —

$C_{14}H_7ONBr_4$ Phenyl-1-tetrabrom-3,3,5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 17.
$C_{14}H_8ONBr_3$ Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol (R. Stollé) **128**, 17.
$C_{14}H_8O_2NBr$ Phenyl-1-brom-5-isotin (R. Stollé) **128**, 25.
Brom-7-acridincarbonsäure-9 (R. Stollé) **128**, 40.
$C_{14}H_9ONCl_2$ Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol (R. Stollé) **128**, 18.
$C_{14}H_9ONBr_2$ Phenyl-1-dibrom-3,5(3,3)-oxindol (R. Stollé) **128**, 14, 15.
$C_{14}H_{10}ONCl_3$ Trichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) **128**, 18.
$C_{14}H_{10}ONBr$ Phenyl-1-brom-5(3)-oxindol (R. Stollé) **128**, 13, 16.
$C_{14}H_{10}O_2NCl$ Diphenyl-xanilsäurechlorid (R. Stollé) **128**, 22.
$C_{14}H_{10}O_{10}F_2S_4$ 2,2′(4,4′)-[Dimetyl]-phenylen-o-sulfonylid-4,4′(6,6′)-disulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 84, 85.
$C_{14}H_{11}ONCl_2$ Dichloracetyl-diphenylamid (R. Stollé) **128**, 16.
$C_{14}H_{12}O_4F_2S_2$ 2,2′-Dimethylbiphenyl 5,5′-Disulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 74.
$C_{14}H_{12}O_6F_2S_2$ 2,2′-Dimethoxy-5.5′-biphenyldisulfofluorid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 75.
$C_{14}H_{14}O_4N_2S$ 4-Nitro-2-toluolsulfonylamino-1-toluol (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 123.
Toluolsulfonyl-(N^4)-amino-2-nitro-1-toluol (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 125.
$C_{14}H_{16}O_2N_2S$ Toluolsulfonyl-(N^2)(N^4)-m-toluylendiamin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 123, 126.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{13}N$ Dimethyl-2,7-acridin (R. Stollé) **128**, 41.
$C_{15}H_{14}O_3$ Di-p-Kresylcarbonat (N. Melnikow) **128**, 235.

— 15 III —

$C_{15}H_9O_8N_3$ 2,6,3′(4′)-Trinitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 180, 181.
$C_{15}H_{10}O_6N_2$ 2,6-Dinitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 178.
$C_{15}H_{11}O_4N$ 2-Nitrostilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 172.
$C_{15}H_{14}O_2N_2$ N-Methyloxanilsäure-anilid (R. Stollé) **128**, 19.
Carbo-o-toluido-α-benzaldoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 281.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Carboanilido-acetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 309.

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ Carbanilido-resacetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 311.

$C_{15}H_{16}N_2S$ o-Ditolylthioharnstoff (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 280, 284.

$C_{15}H_{33}J_{11}S_2$ Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf und H. Teichmann) **127**, 352.

— 15 IV —

$C_{15}H_9O_6N_2Cl$ 2,6(4,6)-Dinitro-2′(4′)-chlorstilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 183, 188.

$C_{15}H_{10}O_4NCl$ 2-Nitro-2′-chlorstilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 177.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ Verb. (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 74.

$C_{16}H_{11}O_4N$ 2′,4′-Dioxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 133.

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ 2-(3-)(2-)(4-)Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 303.

1-o-Nitrophenyl-2-phenyl-4,5-diketopyroliden (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 117.

$C_{16}H_{12}O_6N_2$ 4,6-Dinitrostilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 184.

4,6-Dinitro-4′-methyl-stilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 187.

$C_{16}H_{12}O_7N_2$ 2,6(4,6)-Dinitro-2′(4′)-methoxy-stilben-4(2)-carbonsäure (P. Pfeiffer, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 182, 185.

$C_{16}H_{13}ON$ Methyl-1-benzyliden-3-oxindol (R. Stollé) **128**, 5.

$C_{16}H_{13}O_2N$ 2,5-Diphenyl-4-methyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 301.

p-Tolyl-1-methyl-5-isatin (R. Stollé) **128**, 26.

Diphenyldiketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 116.

$C_{16}H_{13}O_3N$ 2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 302.

$C_{16}H_{14}ON_2$ Verbindung $C_{16}H_{14}ON_2$? (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 105, 121.

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ 1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 120.

$C_{16}H_{15}O_3N$ Di-p-tolylamidooxalsäure (R. Stollé) **128**, 26.

γ-Anilino γ-phenyl-α-ketobuttersäure (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 118.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Äthyloxamid (R. Stollé) **128**, 22.

Carbo-o(p)-toluidoacetophenonoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 310.

Carboanilidomethyl-p-tolyl-ketoxim (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu) **128**, 314.

$C_{16}H_{16}O_6N_2$ 4,6,4′,6′-[Tetramethyl]-phenylen-o-sulfonylid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 87.

— 16 IV —

$C_{16}H_{10}O_3NCl$ Chloracetyl-α Aminoanthrachinon (R. Stollé) **128**, 4.

$C_{16}H_{11}O_6N_2Cl$ 4,6-Dinitro-4′-chlorstilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 188.

$C_{16}H_{11}O_6N_3S$ p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonat (H. Th. Bucherer u. C. Tama) **127**, 58.

$C_{16}H_{18}O_3N_2S$ Acetyl-(N^4)toluolsulfonyl-(N^2)-m-toluylendiamin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 124.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{12}O_2N_2$ Methyl-1-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 34.

$C_{17}H_{13}O_2N$ α(Naphthylanthranilsäure (R. Stollé) **128**, 29.
Phenylamido-1-naphthalin-carbonsäure-2 (R. Stollé) **128**, 30.
Phenylamidonaphthalin-2-carbonsäure-1 (R. Stollé) **128**, 31.
Phenylcarbaminsäure-β-naphthylester (N. Melnikow) **128**, 237.

$C_{17}H_{18}O_4N$ 2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 302.
Dioxyatophan, Methylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 133.

$C_{17}H_{13}O_8N_3$ 2,6,3′(4′)-Trinitrostilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 179, 181.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ 6-Methyl-7-aminoatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 127.

$C_{17}H_{14}O_4N_2$ 1-Nitrotolyl-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 117.

$C_{17}H_{14}O_6N_2$ Dinitrostilbencarbonsäureester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 178.
4,6-Dinitro-4′-methylstilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 186.

$C_{17}H_{14}O_7N_2$ 4,6-Dinitro-4′-methoxystilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 185.

$C_{17}H_{15}O_2N$ 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 305.

$C_{17}H_{15}O_3N$ 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 302.

$C_{17}H_{16}O_6S$ α-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Acetylester (J. Zehender u. F. Plass) **127**, 265, 267.

$C_{17}H_{22}JAs$ Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 349.

— 17 IV —

$C_{17}H_{13}O_6N_2Cl$ 2,6-Dinitro-2′-chlorstilben-4-carbonsäure, Ester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 183.

$C_{17}H_{21}NBr_3J$ Dimethyldibenzylammoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 347.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{10}O_2$ 1,2-Naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 199.

$C_{18}H_{12}O_3$ α-Benzoyl-β-naphthoesäure (H. Waldmann) **127**, 198.

— 18 III —

$C_{18}H_6O_2Cl_4$ 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 209.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ 3,6(7)-[6(7)-x]-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 208.

$C_{18}H_9O_2Cl$ 6-Chlor-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 200.
2-Chlor-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) **128**, 324.

$C_{18}H_9O_2Br$ 6(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 206.

$C_{18}H_{10}O_3Cl_2$ 4′(5′)-Chlorphenyl-4-chlornaphthylketon-2′-carbonsäure (H. Waldmann) **127**, 207.

$C_{18}H_{11}O_2N$ 6(7)3)-Amino-1,2-naphthanthrachinon (W. Waldmann) **127**, 206, 207.
Phenyl-1-benzo-6,7(4,5)-isatin (R. Stollé) **128**, 28, 31.
α-Naphthyl-1-isatin (R. Stollé) **128**, 28.
Benzo-5,6-acridylcarbonsäure-9 (R. Stollé) **128**, 41.
Benzo-7,8-acridincarbonsäure-9 (R. Stollé) **148**, 42.
2-Amino-5,6-benzanthrachinon (E. Schwenk u. H. Waldmann) **128**, 324.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$ α-(p-Chlorbenzoyl)-β-naphthoesäure (H. Waldmann) **127**, 199.

$C_{18}H_{11}O_3Br$ 4′(5′)-Bromphenylnaphthylketon-2′-carbonsäure (H. Waldmann) **127**, 205.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ 1,6(7)-Diamino-2,3-naphthanthrachinon (H. Waldmann (**127**, 207.

$C_{18}H_{13}O_3N$ Phenyl-β-naphthylaminooxalsäure (R. Stollé) **128**, 30.
Äthyl-1-phthaliden-3-oxo-2-(indol-dihydrid-2,3) (R. Stollé) **128**, 38.

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ Dimethyl-1,1′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 35.

$C_{18}H_{15}O_2N_3$ Methyl-benzyliden-(6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 206.

$C_{18}H_{15}O_4N$ Dioxyatophan, Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 134.

$C_{18}H_{16}O_7N_2$ 2,6-Dinitro-2′-methoxystilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz u. B. Stallmann) **127**, 181.

$C_{18}H_{18}O_2Br_2$ 1,1-p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 227.

$C_{18}H_{19}ON_3$ Äthyl-1-dimethylamidoanil-3-isatin (R. Stollé) **128**, 10.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Diäthyloxanilid (R. Stollé) **128**, 22.

$C_{18}H_{20}O_2Br_2$ 1,1,p,p′-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 226.

$C_{18}H_{23}NJ_4$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 346.

$C_{18}H_{23}J_4As$ Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 349.

— 18 IV —

$C_{18}H_9O_5BrS$ Bromnaphthanthrachinonsulfosäure (H. Waldmann) **127**, 206.

$C_{18}H_{12}O_2NCl$ Phenyl-α(β)-naphthyl-amido-oxalsäurechlorid (R. Stollé) **128**, 27, 29.

$C_{18}H_{16}ON_2Br_2$ Methyl-1-dimethylamido-benzyliden-3-dibrom-5,7-oxindol (R. Stollé) **128**, 7.

$C_{18}H_{17}ON_2Br$ Methyl-1-p-dimethyl-amidobenzyliden-3-brom-5-oxindol (R. Stollé) **128**, 7.

$C_{18}H_{18}ON_3Br$ Äthyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3 (R. Stollé) **128**, 12.

$C_{18}H_{23}NCl_3J$ Diäthybenzylphenylammoniumjodid-Cloroform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 346.

$C_{18}H_{23}NBr_3J$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 346.

$C_{18}H_{23}Br_3JAs$ Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 350.

$C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$ 2,2′-Dimethylphenyl-5,5′-disulfonsäure, Dimethylamid (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 74.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{14}O$ Fluorenyl-9-phenylester (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 251, 254.

— 19 III —

$C_{19}H_{14}O_3N_4$ N,N′-Bis-(6-oxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) **128**, 209.

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ 7-Acetylamino-6-methylatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 128, 129.

$C_{19}H_{16}O_4S_2$ 2,4-Di[phenylsulfon]-toluol (W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 80.

$C_{19}H_{17}O_2N_3$ Methyl-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 184.

$C_{19}H_{24}O_3N_4$ Chiteninhydrazid (H. John) **128**, 226.

— 19 IV —

$C_{19}H_{21}O_3N_2Cl$ Chiteninchlorid (H. John) **128**, 224.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{15}OB$ Di-β-naphthyl-borsäure (W. König u. W. Scharrnbeck) **128**, 168.

$C_{20}H_{16}O_2N_2$ Carbanilidobenzophenonoxim (An. Obregia und C. V. Gheorghiu) **128**, 313.

$C_{20}H_{17}O_3N$ Phenyl-α(β)-naphthyl-amidooxalsäureäthylester (R. Stollé) **128**, 27, 30.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Diäthyl-1,1′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 36.

$C_{20}H_{20}O_2N_4$ p-Dimethylamino-benzyliden-(6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) **128**, 184.

$C_{20}H_{20}O_3N_2$ Diäthyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 35.

$C_{20}H_{24}O_4N_2$ Chiteninmethylester (H. John) **128**, 224.

— 20 IV —

$C_{20}H_{16}O_2N_2Br_2$ Diäthyl-1,1′-dibrom-5,5′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 36.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{14}O_4N_2$ 2-(3-Nitrophenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 304.

$C_{21}H_{15}ON$ Benzoyl-m-anthramid (J. Loevenich, W. Becker u. Th. Schröder) **127**, 258.

2,4,5-Triphenyl-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 305.

$C_{21}H_{15}O_2N$ 2,4,5-Triphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 304.

$C_{21}H_{18}O_3N_4$ N,N′-Bis-(6-methoxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) **128**, 187.

$C_{21}H_{22}JAs$ Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 350.

$C_{21}H_{26}O_4N_2$ Chitenin-äthylester (H. John) **128**, 225.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{13}O_2N$ β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin (R. Stollé) **128**, 33.
Dibenzo-1,2-7,8-acridyl-carbonsäure-9 (R. Stollé) **128**, 42.

$C_{22}H_{13}O_3N$ Phenyl-1-phthaliden-3-oxo 2-(indol-dihydrid-2,3) (R. Stollé) **128**, 38.

$C_{22}H_{14}O_2N_2$ β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatoxim-3 (R. Stollé) **128**, 34.

$C_{22}H_{15}O_3N$ Di-β-naphthylaminooxalsäure (R. Stollé) **128**, 32.

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ α,α-Di-β-naphthyloxamid (R. Stollé) **128**, 33.

$C_{22}H_{17}O_3N$ 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol (W. Dilthey u. J. Friedrichsen) **127**, 304.

$C_{22}H_{17}O_4N_5$ 1-Anilino-2-phenyl-4,5-diketopyrrolidin mit diazotiertem p-Nitroanilin gekuppelt (H. Th. Bucherer u. Russischwili) **128**, 121.

$C_{22}H_{19}ON_3$ Phenyl-1-isatin-dimethyl-amidoanil-3 (R. Stollé) **128**, 24.

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ Di-p-tolylamidooxalsäureanilid (R. Stollé) **128**, 26.

$C_{22}H_{23}J_4As$ Äthylbenzyldiphenyl-arsoniumjodid-jodoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 350.

— 22 IV —

$C_{22}H_{13}O_2NS$ [Phenyl-1-indol]-3-[thionaphthen]-2′-rubin (R. Stollé) **128**, 38.

$C_{22}H_{14}O_2NCl$ Di-β-naphthyl-amidooxalsäurechlorid (R. Stollé) **128**, 32.

$C_{22}H_{18}ON_3Br$ Phenyl-1-brom-5-isatin-p-dimethylamidoanil-3 (R. Stollé) **128**, 14.

$C_{22}H_{23}Br_3JAs$ Äthylbenzyldiphenyl-arsoniumjodid-bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 351.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{17}O_3N$ Di-β-naphthyl-amido-oxalsäuremethylester (R. Stollé) **128**, 33.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{18}O_2N_2$ Phenyl-α(β)-naphthyl-amidooxalsäureanilid (R. Stollé) **128**, 28, 30.

$C_{24}H_{19}O_3N$ Di-β-naphthyl-amidooxalsäureäthylester (R. Stollé) **128**, 33.

$C_{24}H_{22}O_4N_4$ N,N'-Bis-(6-methoxy-4-chinolyl)-äthylen-diamin (H. John) **128**, 193.

— 24 IV —

$C_{24}H_{20}O_4N_2S$ 6(8) Methyl-7(5)-toluolsulfonylaminoatophan (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 130, 132.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{22}O_4S_2$ Tolyl [2- oder 4-phenylsulfon]-4 oder 2[diphenylsulfonsäure W. Steinkopf u. P. Jaeger) **128**, 80.

— 25 IV —

$C_{25}H_{22}O_4N_2S$ Toluolsulfonylaminomethylatophan, Methylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 130.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{22}O_8$ Octooxytetraphenyläthan (J. Mikšić, A. Režek u. Z. Pinterović) **127**, 192.

— 26 III —

$C_{26}H_{28}O_3N_4$ Benzyliden-chitenin-hydrazid (H. John) **128**, 226.

— 26 IV —

$C_{26}H_{24}O_4N_2S$ Toluolsulfonylaminomethylatophan, Äthylester (H. Th. Bucherer u. R. Russischwili) **128**, 131.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{20}O_6S$ α(β,γ)-Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon, Benzoylester (J. Zehenter u. F. Plass) **127**, 265, 267, 268.

$C_{27}H_{30}O_3N_4$ Methyl-benzyliden-chitenin-hydrazid (H. John) **128**, 227.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{26}$ Tetraphenylbutan (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 238.

$C_{28}H_{16}Cl_4$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 234.

1-p-Chlorphenyl-3-p,p'-di(chlorphenyl)-methylen-5-chlorinden (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 236.

$C_{28}H_{17}Cl_5$ Additionsverb. von Chlorwasserstoff an Tetra(chlorphenyl)-butatrien (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 237.

$C_{28}H_{18}Cl_4$ Tetra(chlorphenyl)-butadien; 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetrachlorphenyl)-butin-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 238, 239; (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 245, 246.

$C_{28}H_{18}Cl_6$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 231, 232.

$C_{28}H_{18}Cl_8$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 233.

$C_{28}H_{26}O_4$ Benzoinpinakon (A. Weißberger u. H. Bach) **127**, 261.

— 28 III —

$C_{28}H_{18}O_2N_2$ Diphenyl-1,1′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 37.

$C_{28}H_{20}O_3N_2$ Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 37.

$C_{28}H_{24}O_2N_2$ Dibenzyloxanilid (R. Stollé) **128**, 27.

— 28 IV —

$C_{28}H_{16}O_2N_2Br_2$ Diphenyl-1,1′-dibrom-5,5′-isoindigotin (R. Stollé) **128**, 37.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{30}O$ 2,3,4 5-Tetraphenyl-cyclopentadienon (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 146.

$C_{29}H_{22}O$ Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (W. Dilthey u F. Quint) **128**, 147.

Tetraphenyl-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 148.

$C_{29}H_{22}O_2$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-3-oxy-4,5-cyclopentenon (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 145.

— 29 III —

$C_{29}H_{20}OBr_2$ Tetraphenyl-cyclo-pentadienon, bromiert (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 148.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{26}O_3$ Tetraphenyl-cyclo-pentadienol, Eisessigaddukt (W. Dilthey u. F. Quint) **128**, 147.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{17}O_4N$ 6(7)-Naphthanthrachinonyl-1′-anthrachinonylimid (H. Waldmann) **127**, 204.

C_{36}-Gruppe

$C_{36}H_{36}O_4$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 230.

$C_{36}H_{38}O_4$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 229 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 243.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butadien-1,3 (K. Brand, O. Horn u. W. Bausch) 244.

— 36 III —

$C_{36}H_{20}O_2N_2$ 5,6-5′,6′-Dibenzo-N,N′-dihydro-1,2-1′,2′-anthrachinonazin (E. Schwenk u. H. Waldmann) **128**, 325.

$C_{36}H_{38}O_4Br_2$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,3-dibrombutan-2 (K. Brand u. W. Bausch) **127**, 225.

C_{37}-Gruppe

$C_{37}H_{44}O_5N_6$ N,N′-Bis-(chitenyl-harnstoff (H. John) **128**, 228.

C_{45}-Gruppe

$C_{45}H_{47}N_2Br_9J_2$ Tribenzylamin, Jodhydrat-Bromoform (W. Steinkopf u. H. Teichmann) **127**, 349.

C_{50}-Gruppe

$C_{50}H_{26}O_6N_2$ Dinaphthanthrachinolyl-1,5-diaminoanthrachinon (H. Waldmann) **127**, 205.

Quantitative Analyse

I. Teil: **Maß-Analyse**
Dritte, neubearbeitete Auflage. IV. 42 Seiten. 1923. kl. 8°. Rm. 1.—, geb. Rm. 1.80

II. Teil: **Gewichtsanalyse**
Von Dr. **Ernst Ober,** Mannheim
Vierte, neubearbeitete Auflage. 85 Seiten mit 9 Figuren im Text. 1930. kl. 8°. Rm. 3.—, geb. Rm. 3.80

III. Teil: **Elektroanalyse**
VIII, 96 Seiten mit 27 Figuren im Text. 1920. kl. 8°. Rm. 2.—, geb. Rm. 2.80

IV. Teil: **Gasanalyse**
Von **Hermann Babel,** Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig. VI, 53 Seiten mit 22 Figuren im Text. 1925. kl. 8°. Rm. 1.80, geb. Rm. 2.60

(Bildet Breitensteins Repetitorien Nr. 37a-d)

Die Bändchen enthalten alles für die allgemeinen gewichtsanalytischen Arbeiten erforderliche. Sie haben sich in der Praxis nicht nur zur ersten Orientierung, sondern darüber hinaus als brauchbar erwiesen.

Qualitative Analyse

Unter Berücksichtigung ihrer wichtigsten theoretischen Grundlagen. Von Dr. **Ernst Ober,** Mannheim
Fünfte, neubearbeitete Auflage. 86 Seiten mit 1 Abbildung im Text. 1929. kl. 8°. Rm. 3.70, geb. Rm. 4.50

(Bildet Breitensteins Repetitorien Nr. 36)

INHALT: Aufgaben und Methoden der qualitativen Analyse. — Vorprüfungen auf trockenem Wege. — Vorprüfung auf Säuren. — Hauptprüfung auf Basen. Allgemeine Regeln. — Hauptprüfung auf Säuren. — Formulierung der analytischen Reaktionen, Vorbemerkungen. Theoretische Grundlagen der analytischen Chemie. — Analysentafeln.

Die meisten analytischen Lehrbücher erschweren allzusehr die erste Orientierung, so daß ein Bedürfnis nach einem kurzen Abriß der analytischen Chemie besteht, in dem nur das Wichtigste betont ist. Trotz der Kürze ist es möglich, die meisten Übungsanalysen nach vorstehendem Leitfaden auszuführen.

Verlangen Sie bitte meinen ausführlichen Prospekt über die vollständige Sammlung „Breitensteins Repetitorien"

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig